

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Michel BOURILLOT

Ingénieur Chimiste E.S.C.I.L.

Première Thèse

ÉTUDE de L'ISOMÉRISATION THERMIQUE
des NITROOLÉFINES

APPLICATION en SYNTHÈSE

*

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 23 Avril 1966 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE

Président

J. CHOPIN

G. DESCOTES

} Membres du Jury

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Michel BOURILLOT

Ingénieur Chimiste E.S.C.I.L.

Première Thèse

ÉTUDE de L'ISOMÉRISATION THERMIQUE
des NITROOLÉFINES

APPLICATION en SYNTHÈSE

*

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 23 Avril 1966 devant la Commission d'Examen :

MM.	J. COLONGE	Président
	J. CHOPIN	} Membres du Jury
	G. DESCOTES	



Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MÉSNAUD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNAUD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie

Professeurs (suite)

MM. LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique S. P. C. N.
LEGAY	Biologie animale.

Professeurs sans Chaire.

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
M. LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale
	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT	Physique C. P. E. M.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle	CALAIS	Mathématiques
M.	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale
MM.	COLOBERT	Physiologie
	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C. S. U.
	COSNIER	Psychophysiologie
Mle	LAMOURE	Biologie végétale
MM.	PORTHAULT	Chimie C. S. U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire.

Maître de Conférences adjoint

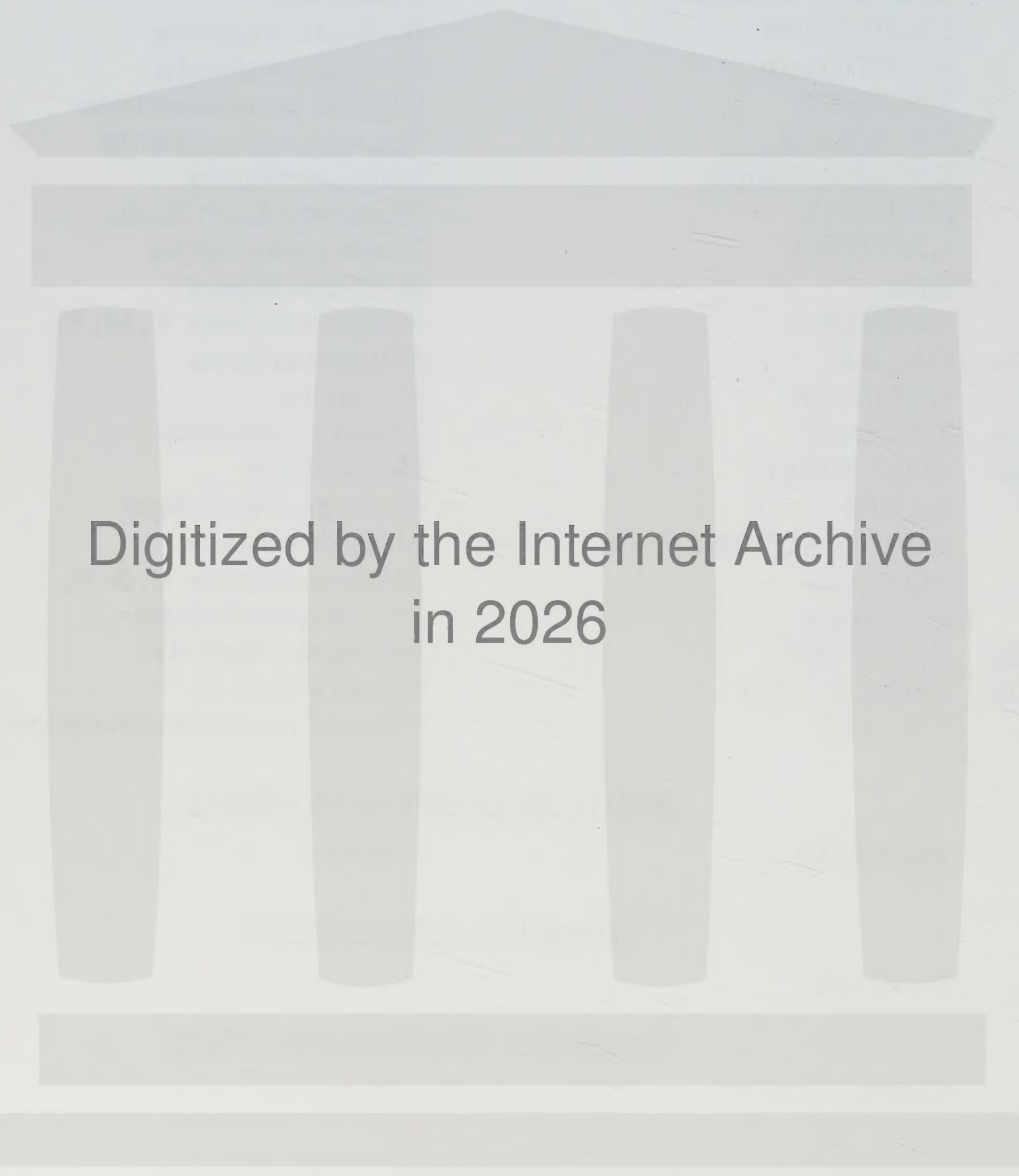
M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller Administratif

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire Principal Honoraire

M.	ROUX
----	------



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553403_0029

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR J. COLONGE
DIRECTEUR
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON
TITULAIRE DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

Hommage de respectueuse admiration.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DESCOTES
CHEF DE LABORATOIRE
A L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON.

En témoignage de ma profonde gratitude

A MES PARENTS

A MA FEMME

Le présent travail a été effectué de 1962 à 1966 au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la sollicitude avec laquelle il nous a conseillé.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur G. DESCOTES pour la bienveillante attention avec laquelle il a constamment dirigé nos recherches.

Nous sommes heureux de remercier Monsieur le Professeur J. CHOPIN, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Cette étude a pu être entreprise et conduite à sa fin grâce à l'appui matériel de la Société PROGIL. Nous exprimons toute notre gratitude à Messieurs DEGEORGES et FILLET, Directeurs du Centre d'études et de Recherches.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON dont l'enseignement et les conseils nous ont été précieux.

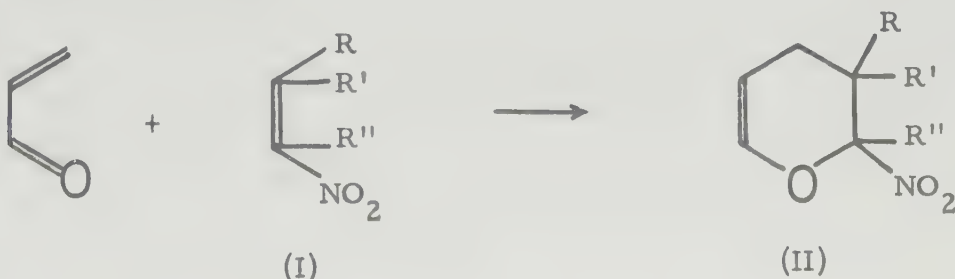
Nous tenons à remercier le personnel du laboratoire de Micro-analyse C.N.R.S. de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon et plus particulièrement Monsieur R. SEMET pour sa collaboration amicale et dévouée.

Nous remercions également MM. GUYOT de la HARDROUYERE et DELMAU qui ont réalisé les spectres de R.M.N. au Centre d'Etudes et de Recherches PROGIL et à l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon.

Enfin que nos camarades de laboratoire soient assurés de trouver ici l'expression de notre sincère amitié.

INTRODUCTION

L'emploi de l'acroléine, considéré comme diène, dans les réactions de DIELS et ALDER a déjà été signalé par de nombreux auteurs. Notre travail avait pour but de réaliser de telles synthèses, en utilisant comme philodiène les α -nitrooléfinés du type (I) en vue d'obtenir des alcoylnitrodihydropyrannes (II) :



Les essais de condensation thermique que nous avons effectués nous ont permis de mettre en évidence deux faits expérimentaux :

- d'une part, l'isomérisation thermique, sous forme d'équilibre, des nitrooléfinés conjugués (I) en nitrooléfinés non conjugués, isomérisation que nous étudierons dans la première partie ;

- d'autre part, une condensation thermique des nitrooléfinés avec l'acroléine, conduisant à des aldéhydes nitrés éthyléniques ; l'étude de cette condensation fera l'objet de la seconde partie.

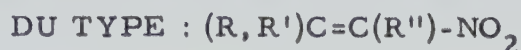
La troisième partie de notre travail décrira les composés de réduction sélective de ces aldéhydes nitrés éthyléniques.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION ET ISOMERISATION THERMIQUE
DES NITROOLEFINES CONJUGUEES

CHAPITRE I

PREPARATION DES NITROOLEFINES CONJUGUEES



PARTIE THEORIQUE

I - GENERALITES - BIBLIOGRAPHIE

Les différentes méthodes de synthèse des nitrooléfines conjuguées peuvent être classées en deux grands groupes :

- introduction d'une double liaison dans un composé comportant un groupement NO_2 ,
- introduction d'un groupement NO_2 dans un composé éthylénique.

Les méthodes relatives au premier groupe sont les plus nombreuses. Parmi celles-ci, la déshydratation des β -nitroalcools ou la pyrolyse de leurs acétates sont les plus couramment utilisées. Les β -nitroalcools sont eux-mêmes obtenus par condensation, en milieu alcalin, des nitroparaffines avec les aldéhydes ou les cétones.

Le schéma 1 résume les différentes étapes de cette préparation :

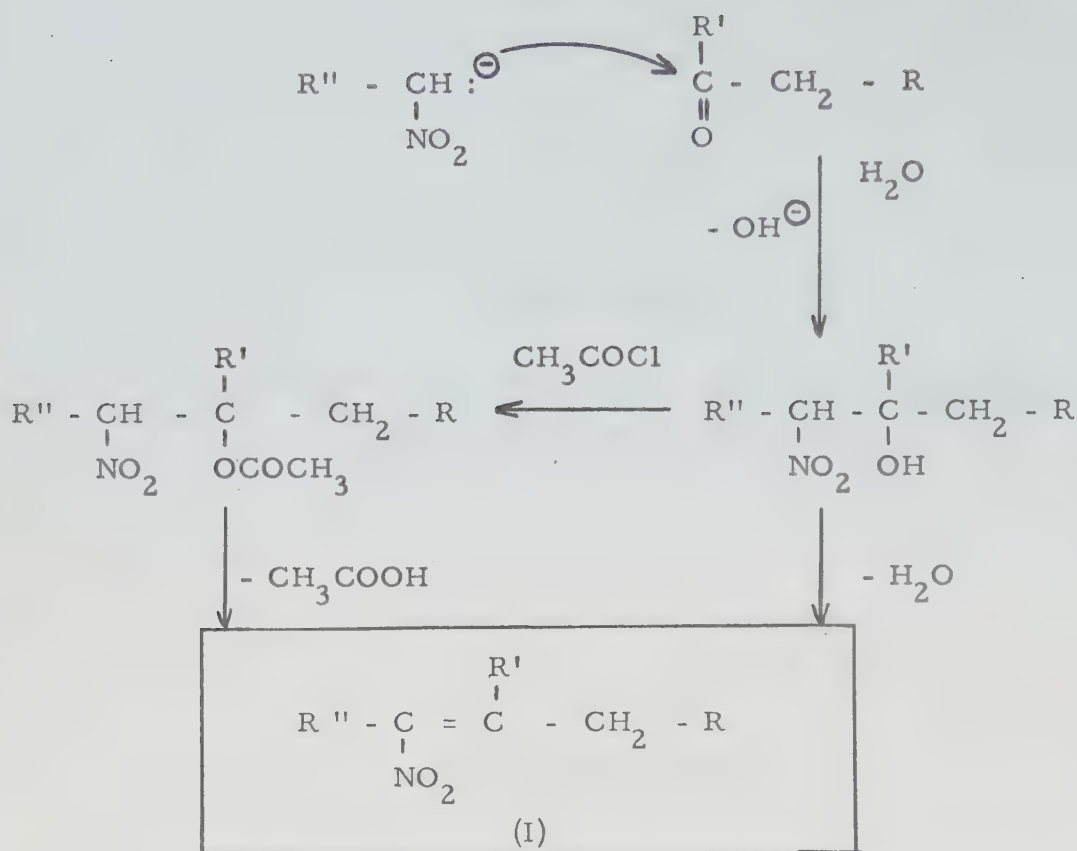


Schéma 1

La déshydratation des nitroalcools en nitrooléfines peut s'effectuer directement suivant diverses méthodes :

- en présence de sulfate acide de sodium (1)
- en présence de chlorure de zinc (2,3), d'anhydride phtalique (4,- 7), d'anhydride phosphorique (8), d'anhydride acétique (9).

La désacétylation des esters des nitroalcools est plus facile que la déshydratation des nitroalcools libres. La réaction est conduite en présence de catalyseurs basiques (10, 11, 12). Les rendements en nitrooléfines augmentent en même temps que le poids moléculaire, ce qui est dû à une moindre tendance à la polymérisation.

La pyrolyse des esters, étudiée d'abord par BLOMQUIST (13), puis par M. GOLD (14), constitue une bonne méthode de préparation des nitrooléfines. D'après ces auteurs, la température optimale de l'opération est inférieure de 50° pour les nitrooléfines primaires par rapport aux secondaires, en raison de leur moins grande stabilité thermique. D'après

GOLD, les nitrooléfinés à faible masse moléculaire obtenues par cette méthode, ne se polymérisent pas si on prend la précaution de les mélanger avec une quantité équimoléculaire d'acide. De tels mélanges peuvent être conservés longtemps et séparés au moment de l'emploi. Cette méthode peut être intéressante en vue d'une application industrielle.

II - α -NITROOLEFINES PREPAREES

Nous avons rassemblé dans le tableau (I), les α -nitrooléfinés que nous avons préparés, ainsi que les matières premières nécessaires à leur préparation.

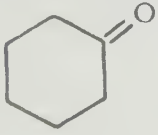
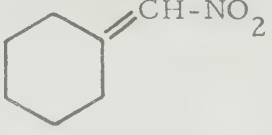
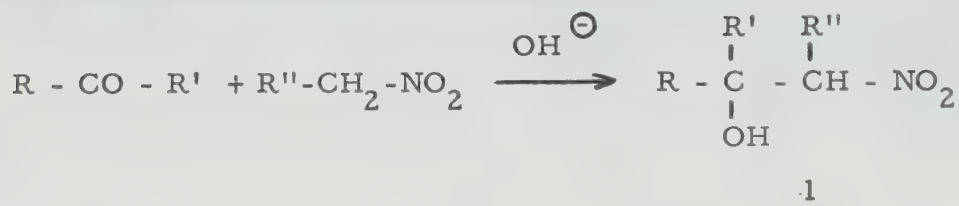
aldéhyde ou cétone de départ	nitroalcane de départ	α -nitrooléfine obtenue
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH-NO}_2$ méthyl-2 nitro-1 propène-1
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$	$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH-NO}_2$ nitro-1 butène-1
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NO}_2$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=C-}\underset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{CH}_3}}$ nitro-2 pentène-2
HCHO	$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH-NO}_2$ nitroéthylène
	$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	 cyclohexylidènenitro- méthane

Tableau I

PARTIE EXPERIMENTALE.

I - PREPARATION DES β -NITROALCOOLS.



a) Méthyl-2 nitro-1 propanol-2 $C_4H_9NO_3$
1 (R = CH_3 , R' = CH_3 , R'' = H).

Nous avons opéré selon la technique de LAMBERT et LOWE
 (11).

<u>Réactifs</u> -	Sodium	:	2 g	3
	Méthanol	:	50 cm	3
	Nitrométhane	:	122 g	3
	Acétone	:	600 cm	3

Un mélange de méthylate de sodium, de nitrométhane et d'acétone est agité pendant trois jours à 20°. Après neutralisation par l'acide chlorhydrique (10 N) et filtration du sel, la distillation permet de recueillir 60 g (Rdt = 29 %) de méthyl-2 nitro-1 propanol-2 ; Eb₁₀ = 76 - 78° ; n_D²⁵ = 1,4035 ; constantes en accord avec (11).

b) Nitro-1 butanol-2 $C_4H_9NO_3$
1 (R = C_2H_5 , R' = H, R'' = H).

Le mode opératoire est celui indiqué par SCHMIDT et RUTZ
 (15 a).

Réactifs - Nitrométhane : 122 g₃
 Eau : 60 cm³
 Carbonate de potassium : 5 g
 Propanal : 128 g

On laisse couler le propanal goutte à goutte dans une solution bien agitée contenant le nitrométhane, l'eau et le carbonate de potassium. Pendant l'opération, qui dure 5 à 6 heures, on chauffe à 50° au bain-marie. La couche huileuse est séparée et la couche aqueuse est extraite à l'éther ; la solution étherée est séchée sur sulfate de sodium. Après distillation, on recueille 124 g de nitro-1 butanol-2 (Rdt = 52 %) ; Eb₁₁ = 90° ; HENRY (15 b) donne : Eb₃₅ = 123-125°.

c) Nitro-2 pentanol-3 C₅H₁₁NO₃
 $\underline{1}$ (R = C₂H₅, R' = H, R'' = CH₃)

Le mode opératoire est celui de VANDERBILT et HASS (16).

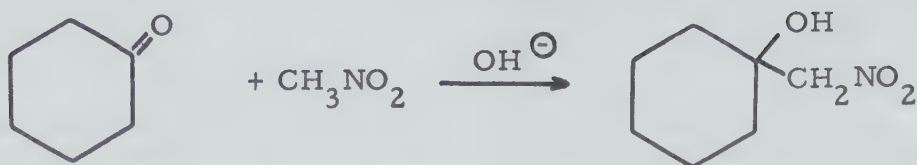
Réactifs - Nitroéthane : 150 g₃
 Alcool à 95° G.L.: 100 cm³
 Soude (10 N) : 8 cm³
 Propanal : 116 g₃
 Eau : 15 cm³

A une solution contenant 2 moles de nitroéthane, 100 cm³ d'alcool à 95° et 4 cm³ de soude concentrée, on ajoute lentement 2 moles de propanal. La température de la réaction est maintenue vers 30-35° par refroidissement extérieur. Lorsqu'on a ajouté les deux tiers de la quantité de propanal, on ajoute à nouveau 4 cm³ de soude et 15 cm³ d'eau. On laisse reposer pendant 4 jours. On neutralise par l'acide chlorhydrique et on distille sous pression réduite. On obtient 185 g de nitro-2 pentanol-3 (Rdt = 70 %) ; Eb₂ = 80°, en accord avec (16).

d) Nitroéthanol C₂H₅NO₃
 $\underline{1}$ (R = H, R' = H, R'' = H)

Le mode opératoire est décrit dans ORGANIC SYNTHESSES (17) ; Eb_{0,5} = 68-70° ; en accord avec (17).

e) Nitrométhyl-1 cyclohexanol $C_7H_{13}NO_3$

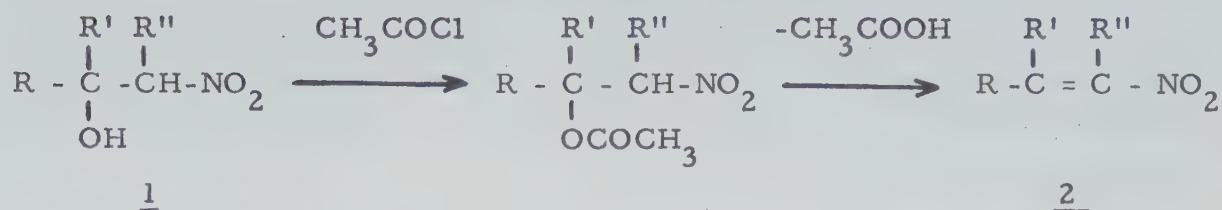


Nous avons opéré selon la méthode de BLICKE (18).

<u>Réactifs</u> -	Cyclohexanone	: 98 g
	Nitrométhane	: 61 g
	Méthanol	: 600 cm ³
	Soude	: 50 g
	Acide acétique	: 80 cm ³
	Eau	: 75 cm ³ + 500 cm ³

La solution formée par la cyclohexanone, le nitrométhane et le méthanol est agitée et refroidie à 5°. On ajoute la soude en solution dans l'eau, de telle sorte que la température se maintienne au-dessus de 10°. La précipitation du dérivé sodé commence après qu'un tiers de la quantité de soude ait été ajoutée. Après addition complète, l'épaisse suspension est agitée et refroidie. Le dérivé sodé est filtré, mis en suspension dans 500 cm³ d'eau et l'acide acétique est ajouté. Après extraction à l'éther, lavage au bicarbonate de sodium, puis à l'eau jusqu'à neutralité, on sèche et on distille. On recueille 100 g de nitrométhyl-1 cyclohexanol (Rdt = 63 %), $Eb_{15} = 119-123^\circ$, en accord avec (18).

II - ACETYLATION DES NITROALCOOLS ET OBTENTION DES NITRO-OLEFINES .



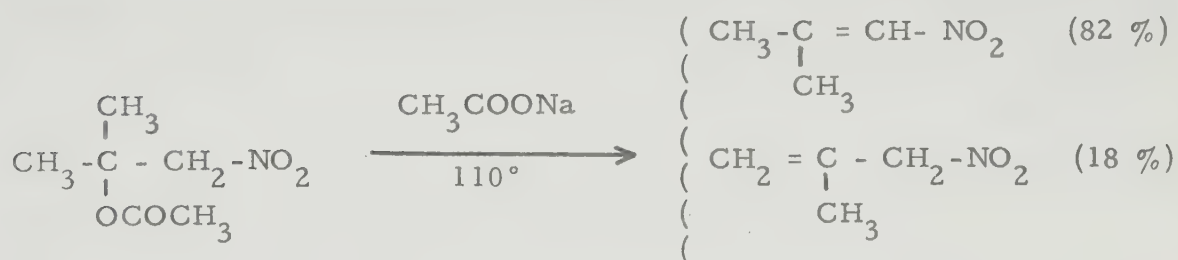
Acétylation - Nous avons opéré selon la méthode de BROWER et BURKETT (19).

Dans un ballon, on place 1 mole de nitroalcool et 2 moles de chlorure d'acétyle. La réaction démarre sous l'influence d'un léger chauffage. L'acide chlorhydrique qui se dégage est absorbé par une solution de soude. On laisse la réaction se poursuivre pendant une dizaine d'heures. L'excès de chlorure d'acétyle est ensuite distillé.

Les acétates obtenus ne seront pas décrits ; ils ont été utilisés bruts lors de la déshydratation.

Obtention des α -nitrooléfines.

a) Méthyl-2 nitro-1 propène-1 $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$ 2 ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{H}$).



Une mole de l'acétate du méthyl-2 nitro-1 propanol-2 est chauffée pendant 1 heure à 110° , en présence de 0,01 % d'acétate de sodium. Après extraction à l'éther et neutralisation par le bicarbonate de sodium, on sèche et on distille. On recueille une fraction passant entre 45 et 65° sous 17 mm.

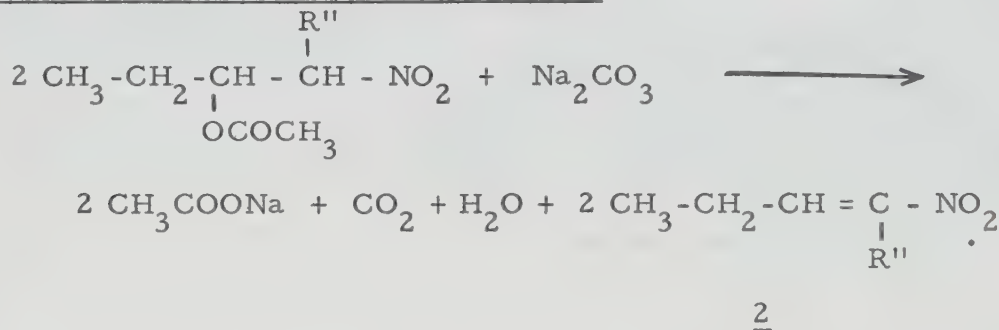
L'analyse chromatographique sur une colonne Apiezon L montre que le distillat est un mélange de deux composés, dont l'un en

proportion de 82 %, que nous avons pu isoler en grande quantité par distillation à la colonne à bande tournante. L'examen des constantes physiques ainsi que les données spectrales confirment que la structure du composé est celle du méthyl-2 nitro-1 propène-1 ; liquide jaune clair, lacrymogène ; $Eb_{17} = 64^\circ$; $n_D^{25} = 1,4702$; $d_4^{25} = 1,048$; constantes en accord avec SHECHTER (20).

Analyses spectrales - voir p. 14 et 15.

Chromatogramme - temps de rétention pour passage isotherme à 125° (Apiezon L) : 6 minutes.

b) Nitro-1 butène-1 et Nitro-2 pentène-2.



Mode opératoire général - Il est inspiré de celui de HASS (21, 22).

L'acétate brut est traité pendant 4 h par le carbonate de sodium en excès (75 % par rapport à l'acétate) dans le benzène à reflux. La solution benzénique est filtrée, l'acétate de sodium formé est dissous dans l'eau ; l'eau est extraite par du benzène. Après évaporation du solvant, on distille sous pression réduite.

1) Nitro-1 butène-1 $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$ 2 ($\text{R}'' = \text{H}$).

Liquide jaune clair, lacrymogène ; $Eb_{12} = 55^\circ$; $n_D^{25} = 1,4505$; $d_4^{25} = 1,0228$; constantes en accord avec SCHMIDT (10).

2) Nitro-2 pentène-2 $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$ ($\text{R}'' = \text{CH}_3$)

Liquide jaune, lacrymogène ; $Eb_{10} = 65^\circ$; $n_D^{25} = 1,4480$; $d_4^{25} = 0,9961$.

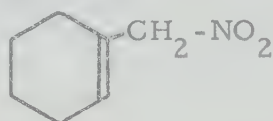
c) Nitroéthylène $C_2H_3NO_2$ 2 ($R = R' = R'' = H$).

100 g de nitroéthanol et 180 g d'anhydride phtalique sont mélangés dans un ballon à distiller, sous un vide de 80 mm. On monte la température grâce à un bain d'huile, jusqu'à 140-150° pour atteindre l'homogénéité. Puis la température est élevée à 175-180° jusqu'à ce que la distillation cesse. On sèche sur chlorure de calcium et on redistille. On obtient 60 g de nitroéthylène, (Rdt = 74 %) ; $Eb_{80} = 40^\circ$.

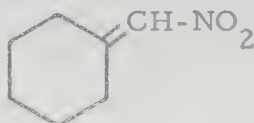
d) Cyclohexylidène et cyclohexenylnitrométhane

L'acétate du nitrométhylcyclohexanol est chauffé pendant 1 h à 110° avec de l'acétate de sodium. Après neutralisation, lavage et séchage, on distille. Le distillat est un mélange contenant environ :

80 % de



20 % de



contrairement à ECKSTEIN (23) qui obtient en majorité l'isomère conjugué. Ces deux composés ont pu être séparés par chromatographie en phase gazeuse préparative (colonne Apiezon L).

III - ETUDE SPECTRALE DES NITROOLEFINES CONJUGUEES.

A - SPECTRES INFRAROUGES.

Nous avons reproduit, sous la forme du tableau II, les principales données se rapportant aux trois α -nitrooléfinés suivantes : méthyl-2 nitro-1 propène-1 , nitro-1 butène-1 trans, nitro-2 pentène-2. Nous nous sommes volontairement limités aux données concernant les vibrations dues au groupement NO_2 et à la double liaison. Ces résultats sont en accord avec ceux de J.F. ² BROWN (24).

Nitrooléfinés conjugués	Vibrations de valence ν du groupement NO_2 conjugué		Vibrations de valence et de déformation δ de la double liaison
	symétriques	asymétriques	
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NO}_2 \end{array}$	1520 cm^{-1} FF	1350 cm^{-1} FF	$\nu \text{ C-H} : 3100 \text{ cm}^{-1} \text{ f}$ $\nu \text{ C=C} : 1650 \text{ cm}^{-1} \text{ F}$ $\delta \text{ C=C} : 825 \text{ cm}^{-1} \text{ F}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{NO}_2 \end{array}$	1520 cm^{-1} FF	1345 cm^{-1} FF	$\nu \text{ C-H} : 3090 \text{ cm}^{-1} \text{ f}$ $\nu \text{ C=C} : 1660 \text{ cm}^{-1} \text{ f}$ $\delta \text{ CH=CH} : 965 \text{ cm}^{-1} \text{ F}$ trans
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{NO}_2 \end{array}$	1525 cm^{-1}	1340 cm^{-1}	$\nu \text{ C=C} : 1680 \text{ cm}^{-1} \text{ F}$ $\delta \text{ C=C} : 850 \text{ cm}^{-1} \text{ F}$

Tableau II

B - SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

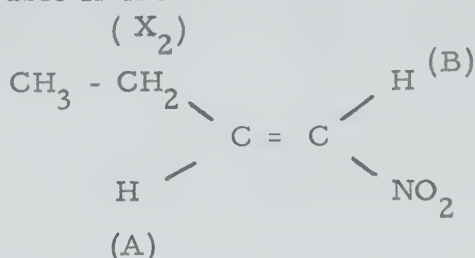
Le tableau III explicite les spectres de RMN des α -nitro-oléfines qui sont reproduits pages 105 et 107.

composés	δ ppm	noyau	aspect	intensité	J cps	remar- que
$ \begin{array}{c} \text{(a)} \quad \text{CH}_3 \quad \text{(c)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \text{(b)} \quad \quad \text{NO}_2 \end{array} $	1,93 2,21 6,92	CH ₃ (a) CH ₃ (b) CH (c)	doublet doublet septuplet	3 3 1	1,5 1,5 1,5	(1)
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \quad \text{H} \text{(d)} \\ \text{(a)} \quad \text{(b)} \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{H} \quad \text{NO}_2 \\ \quad \quad \text{(c)} \end{array} $	1,14 2,30 6,90 7,22	CH ₃ (a) CH ₂ (b) CH (d) CH (c)	triplet quintuplet } multiplet }	3 2 1 1	7 6,5-7 voir remar- que (2)	(2)
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \text{(d)} \\ \text{(a)} \quad \text{(b)} \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{H} \quad \text{NO}_2 \\ \quad \quad \text{(c)} \end{array} $	1,07 2,15 6,97 2,02	CH ₃ (a) CH ₂ (b) CH (c) CH ₃ (d)	triplet quintuplet triplet singulet	3 2 1 3	7 7 7,5	

Tableau III

Remarque (1) - Les déplacements chimiques relatifs du CH₃ (a) et du CH₃ (b) ont été déterminés grâce aux travaux de URBANSKI (25) sur les nitropropènes. En effet, les résultats obtenus par cet auteur précisent que le groupement NO₂ déblindé les protons voisins situés en position cis par rapport à lui. Les protons du groupement méthyle (b), en cis par rapport au groupement NO₂, sont donc déblindés et résonnent à champ plus faible.

Remarque (2) - La partie éthylénique du spectre du nitro-1 butène-1 nous paraissant bien résolue, nous avons cherché à déterminer par RMN la stéréochimie de la double liaison :



Il s'agit d'un système ABX_2 , dont nous allons étudier la partie AB. La méthode de résolution que nous avons employée est celle de JACKMAN (26) et POPLE (27). Dans le cas où le déplacement chimique ($\delta_B - \delta_A$) est comparable à la constante de couplage J_{AB} , le système AB se présente sous la forme d'une paire de doublets, mais les intensités des quatre raies ne sont pas égales. Des expressions simples pour le centre de gravité et pour les intensités en fonction de J_{AB} et δ sont valables. Si nous désignons par (1), (2), (3), (4), les raies du spectre dans l'ordre de croissance du champ, selon la figure 1, on a les relations :

$$\nu_A - \nu_B = \sqrt{[(4) - (1)] [(3) - (2)]}$$

$$\frac{\text{intensité (2)}}{\text{intensité (1)}} = \frac{\text{intensité (3)}}{\text{intensité (4)}} = \frac{(4) - (1)}{(3) - (2)}$$

$$\text{et : } J_{AB} = (4) - (3) = (2) - (1)$$

Ces relations nous ont permis de trouver :

$$\begin{array}{ll}
 (\delta_A = 7,22 \text{ ppm} & (\nu_A = 433 \text{ cps} \\
 (& (\\
 (\delta_B = 6,90 \text{ ppm} & (\nu_B = 414 \text{ cps}
 \end{array}$$

$$I_1 = I_4 = 1$$

$$I_2 = I_3 = 3,6$$

(en prenant arbitrairement pour l'unité, l'intensité des raies (1) et (4).)

L'interprétation au second ordre fait apparaître les couplages AX et BX :

chaque raie sera décomposée en un triplet, dont la figure terminale permet de calculer les constantes.
On trouve ainsi :

$$J_{AX} = 6,5 \text{ cps}$$

$$J_{BX} = 1,8 \text{ cps}$$

Quant à J_{AB} , on le trouve facilement par la différence (4) - (3) :

$$J_{AB} = 13,5 \text{ cps}$$

ce qui correspond à une constante de couplage $CH = CH$ trans.

On peut remarquer que J_{AX} (6,5 cps) est du même ordre de grandeur que $J_{CH_3-X_2}$, ce qui explique

la forme théorique du quintuplet X_2 (voir le spectre page 105).

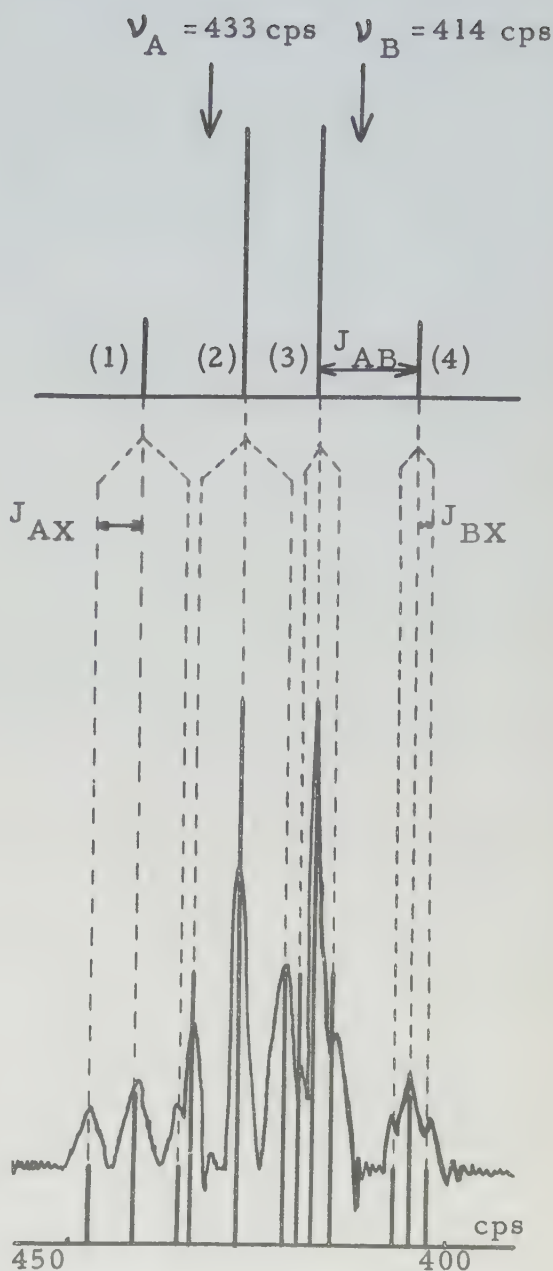


Figure 1

CHAPITRE II

ISOMERISATION THERMIQUE DES NITROOLEFINES CONJUGUEES

BIBLIOGRAPHIE

Les liaisons éthyléniques, en présence de bases, d'acides ou de catalyseurs, sont capables de se déplacer, par migration 1-3 de protons en α :



De telles transpositions sont souvent équilibrées et favorisent en général la forme présentant le maximum de conjugaison avec une fonction, ou encore le maximum d'hyperconjugaison avec des groupes alcoyles.

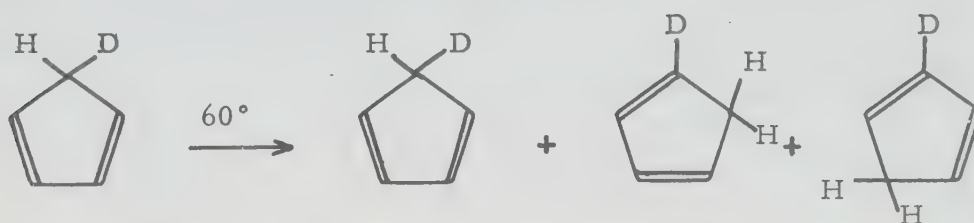
La tautomérie en milieu alcalin dans les esters, acides, dérivés carbonylés, nitriles α et β insaturés a été très largement étudiée (28-31). Citons les travaux sur les dérivés carboxyliques insaturés linéaires de FITTIG (32, 33), LINSTead (34, 35) et INGOLD (36), les cétones éthyléniques linéaires (37 - 39), les dérivés allylés aromatiques (40, 41), les diènes (42) et les oléfines linéaires (43).

La participation d'un groupement NO_2 dans une tautomérie a été étudiée dans le cas d'esters α, β insaturés (44, 45) ; SHECHTER (20) a observé que le méthyl-2 nitro-1 propène-1 s'isomérisait en méthyl-2 nitro-3 propène-1 et réciproquement, sous l'influence de la potasse alco-

olique (20). Plus récemment, URBANSKI et coll. (25) ont fait une étude analogue avec le nitropropène.

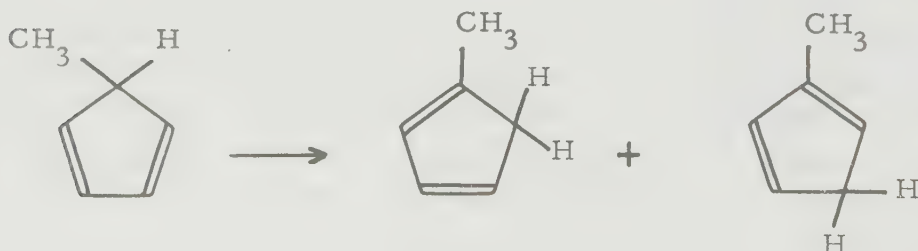
Cependant, peu de publications relatent des études d'isomérisation en l'absence de catalyseurs alcalins. Il semble pourtant que l'emploi de plus en plus courant du diméthylsulfoxyde permette d'utiliser des bases de moins en moins puissantes.

MIRONOV et coll. (46) ont observé que le deutéro-5 cyclopentadiène, chauffé à 60°, donne un mélange du produit de départ, de deutéro-1 cyclopentadiène et de deutéro-2 cyclopentadiène, dans des proportions égales :



ROTH (47) a fait les mêmes observations, aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse avec le cyclopentadiène et l'indène deutéré.

Mc LEAN et HAYNES (48) ont trouvé que le méthyl-5 cyclopentadiène se transposait en méthyl-1 et méthyl-2 cyclopentadiène, à la température ordinaire, en solution dans le tétrachlorure de carbone ou même sans solvant. L'addition de bases dans le milieu réactionnel accélère la réaction dans des proportions considérables :



PARTIE THEORIQUE

I - RESULTATS OBTENUS



Le chauffage des nitrooléfines conjuguées (I), dans un autoclave, sous pression autogène, sans catalyseur, conduit à une réaction de formation de nitrooléfines non conjuguées (II). La réaction est équilibrée et produit un mélange des deux composés (I) et (II) .

Nos expériences ont porté sur les trois α -nitrooléfines suivantes:

$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{NO}_2$	Méthyl-2 nitro-1 propène-1
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{NO}_2$ <u>trans</u>	Nitro-1 butène-1
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{NO}_2$	Nitro-2 pentène-2

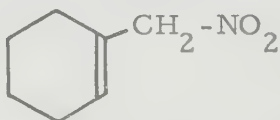
Le tableau IV, page 22, résume les résultats obtenus par chauffage à 140°, pendant 10 h, des α -nitrooléfines en solution dans le toluène.

Après avoir obtenu ces premiers résultats, nous avons cherché à connaître l'influence de la température sur la vitesse et la composition de l'équilibre. Pour cela, nous avons réalisé une étude cinétique à différentes températures, dans le cas du méthyl-2 nitro-1 propène-1 (voir partie expérimentale page 39). Cette étude nous a permis de montrer que l'isomérisation était du 1er ordre et demandait une énergie d'activation d'environ 11 kcal/mole.

$ \begin{array}{c} \text{R} - \text{CH}_2 - \overset{\text{R}'}{\underset{ }{\text{C}}} = \overset{\text{R}''}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{NO}_2 \\ \text{(I)} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{R} - \text{CH} = \overset{\text{R}'}{\underset{ }{\text{C}}} - \overset{\text{R}''}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{NO}_2 \\ \text{(II)} \end{array} $				
R	R'	R''	% (I)	% (II)
H	CH ₃	H	75	25
CH ₃	H	H	86	14 <u>cis + trans</u>
CH ₃	H	CH ₃	80	20 <u>trans</u>

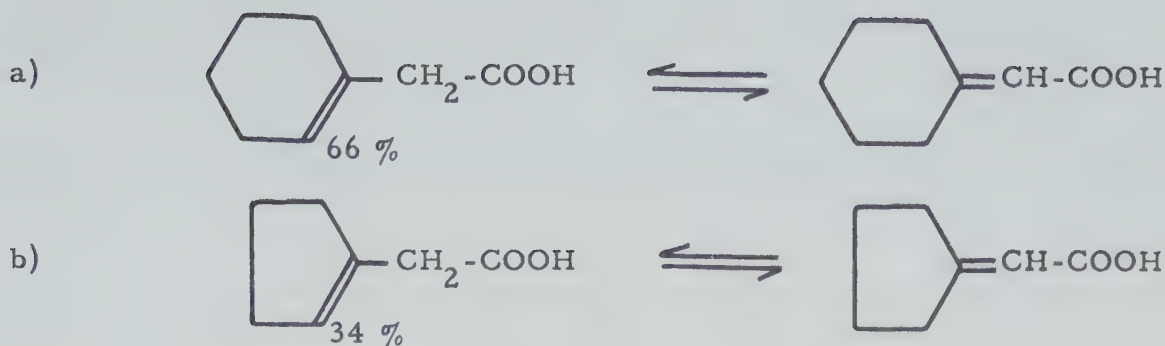
Tableau IV.

Remarque - Bien qu'ayant réalisé une expérience avec le cyclohexylidène-nitrométhane, nous n'avons pas fait figurer le résultat sur le tableau comparatif IV. L'expérience nous a fourni en majorité (70 % environ) l'isomère non conjugué :



Il ne s'agit plus dans ce cas d'un effet de substituant, mais plutôt d'un effet de cycle. D'après les travaux de BROWN et SHECHTER (49), les doubles liaisons exocycliques déstabilisent un cycle à 6 carbones, alors qu'elles stabilisent un cycle à 5 carbones. Les effets de cycle l'emportent en général sur la tendance à la conjugaison, et la forme conjuguée n'est pas toujours la plus stable.

C'est ainsi que, dans le cas des acides cyclohexylidène- et cyclopentylidène acétiques, la proportion d'isomère endocyclique non conjugué, obtenu par équilibration alcaline, est de 66 % pour le premier composé, contre 34 % pour le second (a, b) (50) :

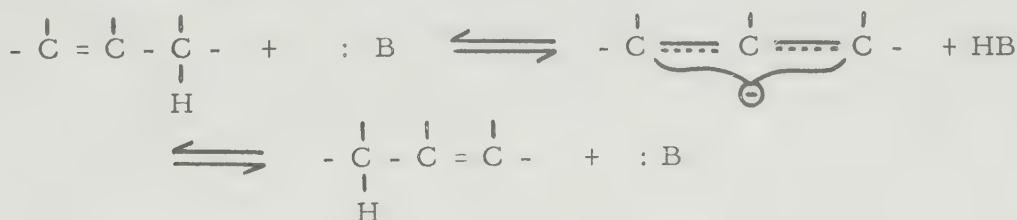


Les résultats obtenus par équilibration thermique sont donc semblables à ceux mentionnés dans la littérature. Néanmoins, ils ne s'apparentent pas tout à fait avec ceux observés dans les α -nitrooléfines substituées linéaires, c'est pourquoi nous ne les avons pas fait figurer sur le tableau IV.

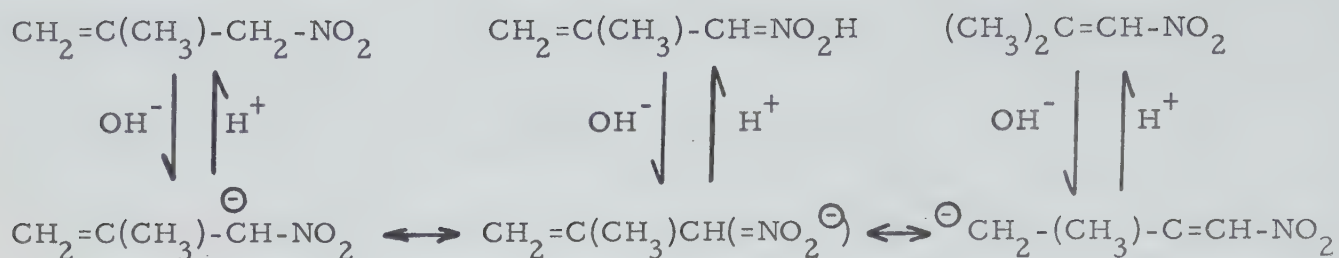
II - MECANISME DE L'ISOMERISATION.

La similitude des résultats de l'isomérisation thermique et de l'isomérisation alcaline nous fait envisager un mécanisme mettant en jeu des carbanions.

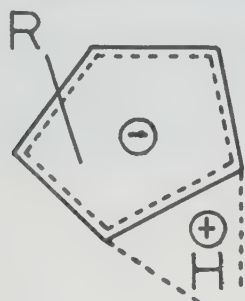
L'isomérisation par transfert d'un proton dans les systèmes insaturés a fait l'objet de nombreuses études qui ont été résumées par D.J. CRAM (51) dans un livre récent. Le réarrangement qui intervient peut être schématisé ainsi :



Ces isomérisations sont, pour la plupart, catalysées par des bases et font intervenir un carbanion intermédiaire. En étudiant l'isomérisation du méthyl-2 nitro-1 propène-1, en milieu alcalin, SHECHTER (20) a conclu à un mécanisme que l'on peut représenter ainsi :



Mc LEAN et HAYNES (48) expliquent le réarrangement thermique, sans action de bases, des cyclopentadiènes substitués, d'une manière analogue, par une série de transferts cycliques d'un ion hydrogène. Ils n'admettent



cependant pas la formation d'un carbanion, mais l'existence d'un état de transition dans lequel le cycle présente un caractère fortement anionique en raison de la forte délocalisation des électrons π , tandis que l'hydrogène migrateur a un caractère protonique.

Il semble donc vraisemblable d'admettre, dans le cas des nitro-oléfines, une structure intermédiaire délocalisée qui évolue vers les formes (I) ou (II) en fonction des conditions expérimentales (température, solvant) et en fonction de la structure de la chaîne nitrooléfinique. La relative stabilité du carbanion est fonction de la délocalisation des électrons, comme l'indique le schéma 2 :

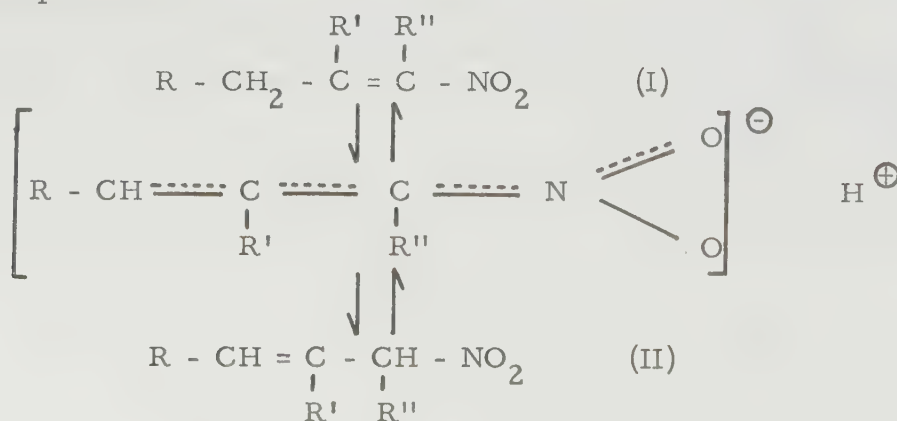


Schéma 2 .

Le tableau IV, page 22, indique que, partant du nitro-1 butène-1 trans, nous obtenons le nitro-1 butène-2(cis et trans), en proportion sensiblement égale ; le nitro-2 pentène-2 ne fournit, quant à lui, que le nitro-4 pentène-2 trans.

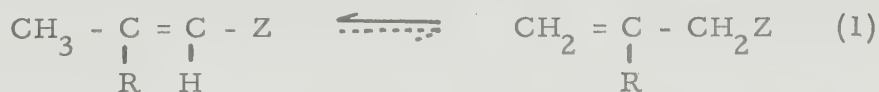
Etant donné la plus grande stabilité thermodynamique des nitro-oléfines trans (25), il est difficile de déterminer si l'isomérisation produit préférentiellement l'un ou l'autre des isomères ; notre étude spectrale a, en effet, été faite après la réaction et non pendant son déroulement.

La question est d'ailleurs assez controversée : certains auteurs pensent que l'isomère prédominant est celui dans lequel les deux hydrogènes sont en position "cis" (52 - 56), alors que d'autres n'acceptent pas cette généralisation (57, 58).

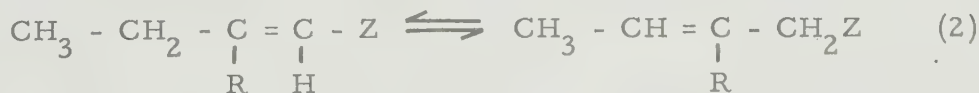
1 - Influence des substituants.

Les effets de la conjugaison d'une double liaison avec un groupement carbonyle ou nitrile sur un équilibre ont été très étudiés par KON, LINSTED et coll. (28 - 31). Dans des travaux concernant les systèmes à trois carbones possédant un groupement activant insaturé Z (COR, COOR, COCl, COO⁻, CN), INGOLD a noté que l'équilibre n'était pas particulièrement sensible à la nature du groupement activant. On peut tirer de ces différentes études, les conclusions suivantes :

- si la position γ des acides, esters, cétones ou nitriles insaturés n'est pas substituée, l'équilibre (1) entre les composés α-β et β-γ insaturés est nettement en faveur de l'isomère conjugué :



- l'introduction d'un substituant alcoyle, en particulier méthyle, en position γ, déplace l'équilibre (2) vers l'isomère non conjugué, qui peut devenir dans certains cas prépondérant :



- la substitution d'un groupement arylé en γ rend l'isomère β - γ nettement le plus stable (3) :



- la substitution de groupements alcoyle en α favorise l'isomère α - β .

Une telle étude concernant les nitrooléfinés ne semble pas avoir été abordée, mis à part les travaux de SHECHTER et URBANSKI déjà cités.

Il semble, d'après nos résultats, que le groupement NO_2 , fortement attracteur d'électrons, ait une influence beaucoup plus importante que ne le prévoit INGOLD.

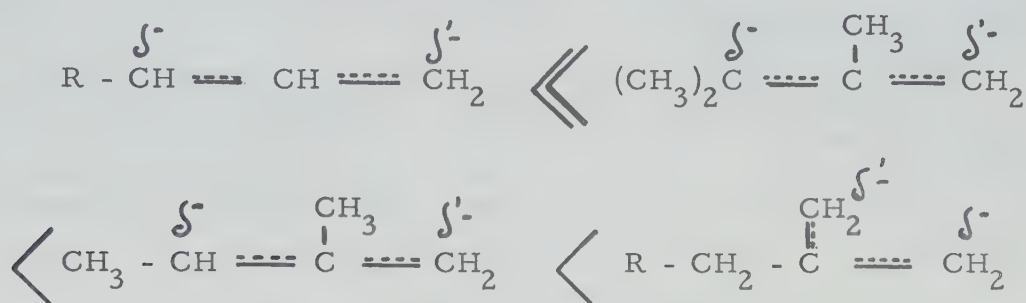
Le tableau V permet de comparer les stabilités des carbanions mésomères que nous avons étudiés, en se référant au pourcentage d'isomère non conjugué (II) qu'ils fournissent à l'équilibre.

Carbanions mésomères	% (II)
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} - \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array} \\ \gamma \quad \beta \quad \alpha \quad \oplus \end{array} \right]^-$	25
$\left[\begin{array}{c} \text{R} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array} \\ \gamma \quad \beta \quad \alpha \quad \oplus \end{array} \right]^-$	14
$\left[\begin{array}{c} \gamma \quad \beta \quad \alpha \\ \text{R} - \text{CH} - \text{CH} - \text{C} - \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \quad \oplus \end{array} \right]^-$	20

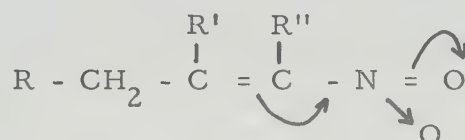
Tableau V .

Ce tableau indique qu'une substitution en β stabilise davantage le carbanion qu'une substitution en α . Par contre, une substitution en γ ne semble avoir que peu d'effet. Ces stabilités relatives seront confirmées au cours de la seconde partie, d'après les rendements obtenus lors de la condensation avec l'acroléine.

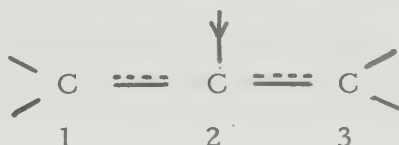
Ces résultats rejoignent ceux de PREVOST et AGAMI (59 a) concernant la stabilité des carbanions allyliques ; en étudiant la condensation de diverses oléfines avec l'acrylonitrile, PREVOST a établi la séquence de stabilité croissante suivante :



Dans le cas des nitrooléfines, le groupement NO_2 participe très activement à la mésomérie, en raison de son puissant effet attracteur - M :



D'autre part, il faut tenir compte de l'effet inductif donneur d'électrons du groupement alcoyle porté éventuellement par le carbone 2 :

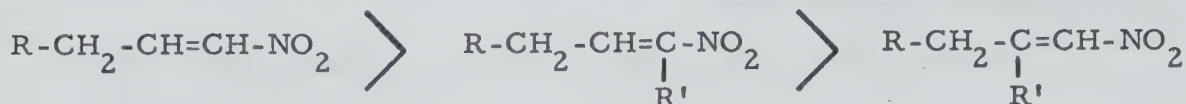


Cet effet équilibre les charges négatives sur les carbones 1 et 3 et stabilise ainsi le carbanion . Les conclusions que nous pouvons tirer sont donc les suivantes :

- les nitrooléfines substituées en β sont les plus facilement isomérisées ; en conséquence, le carbanion le plus stable est celui qui est substitué sur le carbone 2 ;

- pour une substitution en α , la stabilité du carbanion est moindre, mais elle est supérieure à celle obtenue par une substitution en γ .

L'ordre de stabilité des α -nitrooléfines serait donc le suivant :



2 - Influence des solvants.

En raison de la grande énergie de solvation mise en jeu par la transformation d'une liaison covalente C-H en un carbanion, on peut s'attendre à ce que la vitesse de formation et la stabilité d'un carbanion soient très liées au caractère du solvant. Un solvant est caractérisé par deux données :

- sa constante diélectrique, qui traduit son aptitude à dissocier des ions ;

- son caractère "donneur" ou "accepteur" d'électrons traduisant son aptitude à ioniser une liaison.

On peut donc classer les solvants en quatre catégories :

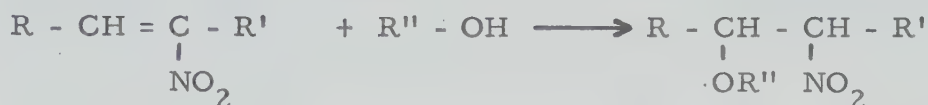
- les solvants accepteurs (protiques) non polaires (butanols, aniline)
- les solvants accepteurs polaires (eau, méthanol, éthylèneglycol)
- les solvants donneurs (aprotiques) non polaires (éther, T.H.F., dioxanne, benzène, cyclohexane)
- les solvants donneurs polaires (DMSO, sulfolane, DMF, HMPT....)

L'enlèvement d'un proton à un carbone activé se fait le plus souvent sous l'action des bases. Les solvants protiques nécessitent l'emploi de bases puissantes (tertiobutylates, organoalcalins). Les solvants aprotiques, au contraire, permettent l'emploi de bases d'autant moins puissantes qu'ils sont plus polaires. Les milieux les plus couramment utilisés sont, par ordre croissant de leur caractère donneur d'électrons :



CRAM (60) a montré que le remplacement de l'alcool tertiobutylique par le diméthylsulfoxyde, dans des isomérisations catalysées par des bases, permettait une accélération de la vitesse telle qu'il fallait baisser la température de 150°, dans le cas du DMSO, pour obtenir des résultats comparables.

Nous n'avons pas pu, pour notre part, procéder à des comparaisons de cet ordre entre solvants donneurs ou accepteurs ; en effet, les solvants hydroxylés réagissent sur les α -nitrooléfinés suivant la réaction :



Cette réaction a été réalisée sans catalyseur, en particulier par COOK (61, 62), WIELAND (63) et Mc BEE (64).

Nous avons donc cherché à comparer les effets des seuls solvants aprotiques sur l'isomérisation thermique des α -nitrooléfinés.

Le tableau VI montre la variation du pourcentage des formes conjuguées (I) et non conjuguées (II) des nitrooléfinés obtenues à l'équilibre à une température donnée. Le pourcentage d'isomère non conjugué obtenu sans solvant est de 18 %.

Solvant	% (I)	% (II)
Cyclohexane	83	17
Benzène	80	20
Toluène	75	25
Acétonitrile	75	25
Dioxanne	67	33
Pyridine	goudrons	
DMSO	goudrons	
HMPT	goudrons	

Tableau VI (T = 140°)

L'obtention de goudrons dans le cas des trois derniers solvants (les plus basiques) nous a incité à refaire des essais à température ordinaire, dans ces mêmes solvants. Les résultats sont consignés dans le tableau VII.

Solvant	% (I)	% (II)
DMSO	68	32
HMPT	52	48 ^(xx)
Pyridine	non observé ^(x)	

Tableau VII (T = 20°)

(^x) En chromatographie, le pic de la pyridine est confondu avec celui de (II).

(^{xx}) L'équilibre est obtenu au bout d'une trentaine de minutes.

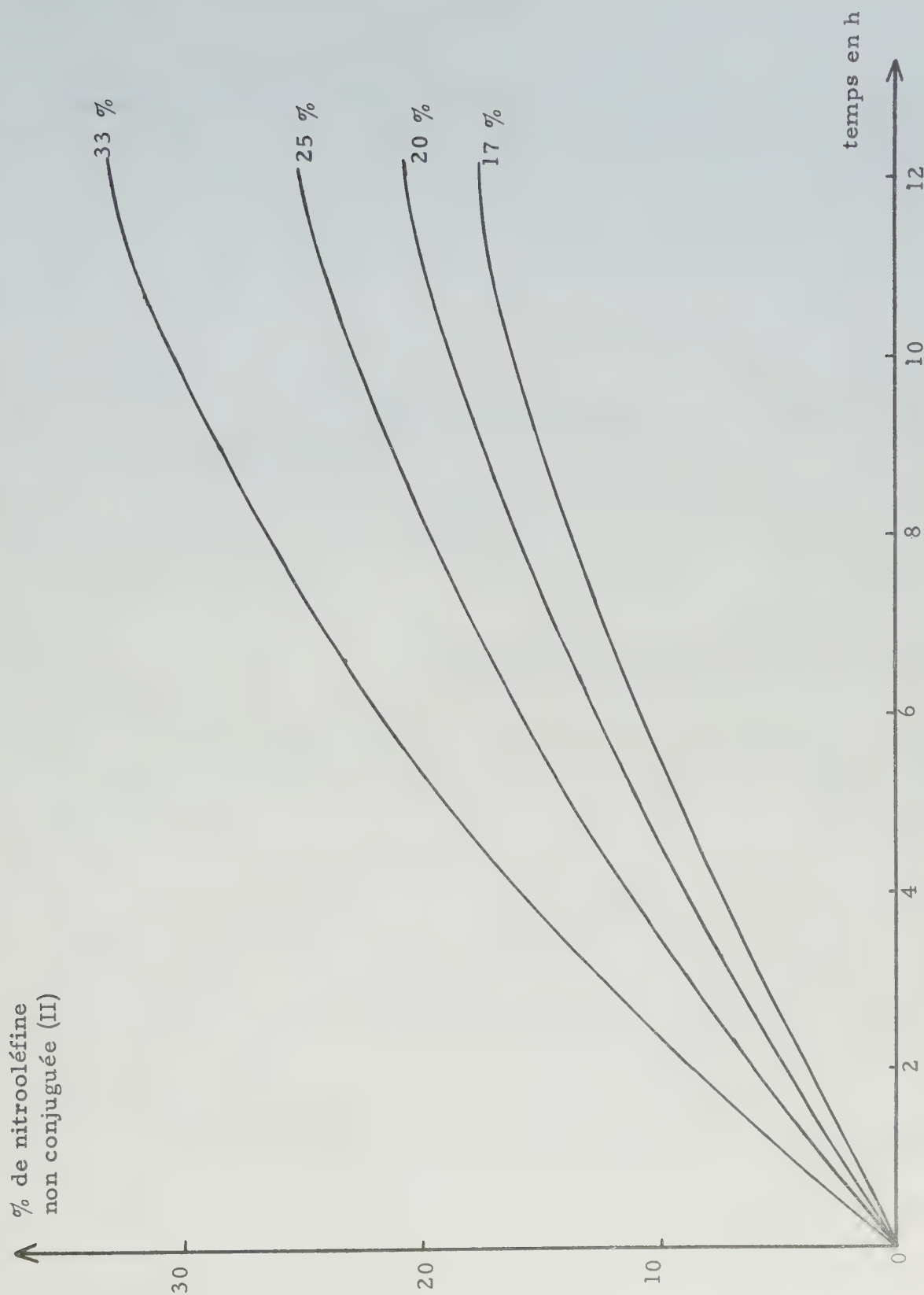
L'étude cinétique ayant démontré que la réaction d'isomérisation était d'ordre 1 pour le méthyl-2 nitro-1 propène-1 (voir p. 39), nous avons construit par analogie les courbes représentées sur le graphique 1, page 31.

Les solvants ont donc la séquence d'activité croissante suivante :

cyclohexane < benzène < toluène < acétonitrile < dioxanne < DMSO < HMPT.

Cette séquence semble confirmer le mécanisme supposant la formation d'un carbanion, puisqu'elle suit, dans l'ensemble, l'augmentation du caractère "donneur" et polaire des différents solvants : les solvants aprotiques polaires auront davantage tendance à ioniser puis dissocier la molécule. C'est pourquoi le plus fort pourcentage d'isomérisation (48 % de (II), 52 % de (I)) est obtenu avec l'hexamétopol ; le caractère fortement basique de ce solvant, c'est-à-dire son aptitude à céder partiellement son doublet à un composé AH, s'explique par la mésomérie de sa molécule :



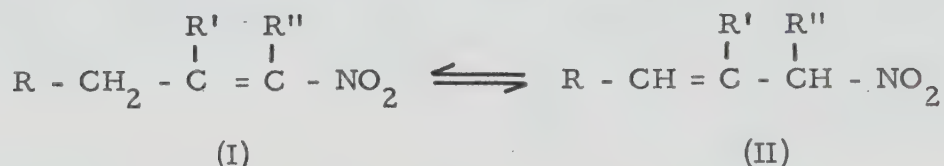


Graphique 1

Influence des solvants sur l'isomérisation du méthyl-2 nitro-1 propène-1

Bien que dans la plupart des cas, le HMPT ne soit pas assez basique pour engendrer seul le carbanion (65), il semble que l'influence activante du groupement NO_2 des nitrooléfinés se révèle suffisante pour favoriser un équilibre entre les formes α - β et β - γ insaturées.

PARTIE EXPERIMENTALE.



I - CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES.

Toutes nos expériences d'isomérisation ont été conduites dans un autoclave oscillant ou dans une microbombe en nickel, sous pression autogène. La température du four était réglée à $\pm 2^\circ$; la proportion de nitrooléfine par rapport au solvant était de 25 % en volume dans tous les cas.

1 - Identification des isomères.

L'identification des différents isomères a été faite par chromatographie en phase gazeuse, sur un appareil possédant un détecteur à conductibilité thermique. Nous avons utilisé une colonne de 2 mètres, contenant comme phase active de l'Apiezon L à 20 % sur support chromosorb P (60 - 80 mesh).

Chaque isomère ayant été isolé par chromatographie préparative et identifié par des moyens spectraux (I.R., R.M.N.) peut être par la suite simplement décelé par son temps de rétention.

2 - Dosage des isomères.

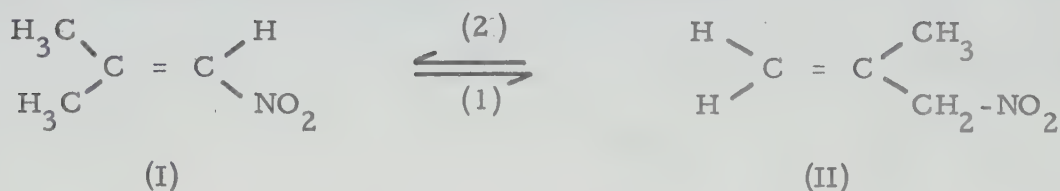
Le dosage de chacun des isomères a été obtenu, avec une précision de 3 % environ, par planimétrie sur les chromatogrammes, la

symétrie des pics observés nous paraissant acceptable pour une telle détermination.

Afin d'éviter les erreurs dues au détecteur et à l'enregistrement, un étalonnage a été effectué avec des mélanges contenant des pourcentages variables de 0 à 100 % de chacun des deux isomères. Cette opération permet de déterminer un facteur correctif moyen de 1,2 que nous avons appliqué à chaque mesure planimétrique.

II - RESULTATS OBTENUS

1 - Isomérisation du méthyl-2 nitro-1 propène-1.



a) réaction (1)

12,5 cm³ de méthyl-2 nitro-1 propène-1 pur et 50 cm³ de toluène sont chauffés pendant 10 h dans un autoclave à 140°. Après analyse chromatographique, le solvant est chassé et le résidu distillé sous pression réduite, à la colonne à bande tournante.

Le premier pic observé en chromatographie (temps de rétention à 125° sur Apiezon L : 4'30) correspond au :

Méthyl-2 nitro-3 propène-1 C₄H₇NO₂ II (R = H, R' = CH₃, R'' = H)

Liquide incolore ; Eb₁₇ = 45° ; n_D²⁵ = 1,4328 ; d₄²⁵ = 1,021 ;

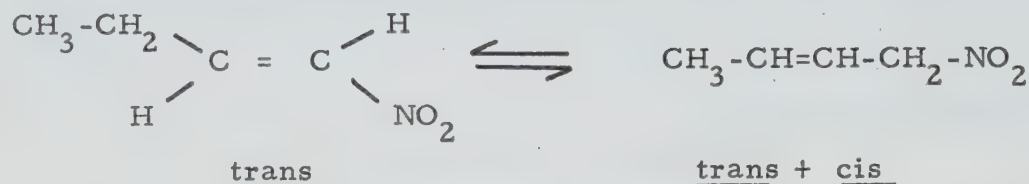
constantes en accord avec (20). Sa proportion dans le mélange final est de 25 %.

Le second pic correspond au méthyl-2 nitro-1 propène-1 (I) inchangé, qui est en proportion de 75 % (temps de rétention sur colonne Apiezon L : 6').

b) réaction (2)

Dans les mêmes conditions (II) pur donne, après 10 h de chauffage à 140°, un mélange de 35 % de (I) et de 65 % de (II).

2 - Isomérisation du nitro-1 butène-1.



L'analyse chromatographique indique qu'il s'est formé 14 % de :
Nitro-1 butène-2 $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$ II (R = CH₃ ; R' = H ; R'' = H)

Liquide incolore , Eb₁₂ = 53° ; n_D²⁵ = 1,4370 ; constantes en accord avec (66).

Le spectre de RMN (voir pages 36 et 109) semble montrer l'existence des deux formes cis et trans dans la proportion de 50 % - 50 %.

3 - Isomérisation du nitro-2 pentène-2.



On obtient 20 % de nitro-4 pentène-2 $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$ II (R = CH₃, R' = H, R'' = CH₃) ; liquide incolore ; Eb₁₀ = 63°.

Les données spectrales montrent l'existence de la seule forme trans (voir. page 37).

III - ETUDE SPECTRALE DES NITROOLEFINES NON CONJUGUEES

A - SPECTRES INFRAROUGES

Comme dans le cas des nitrooléfinés conjugués (voir page 14), nous nous limiterons au tableau, VIII, donnant les longueurs d'onde d'absorption des seuls groupes NO_2 et double liaison.

Nitrooléfinés non conjugués	Vibrations de valence ν du groupement NO_2 non conjugué		Vibrations de valence et de déformation δ dues à la double liaison
	symétriques	asymétriques	
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CH}_2-\text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1560 cm^{-1} FF	1380 cm^{-1} FF	$\nu \text{ C-H} : 3090 \text{ cm}^{-1} \text{ f}$ $\nu \text{ C=C} : 1665 \text{ cm}^{-1} \text{ M}$ $\delta \text{ CH}_2=\text{C} : 920 \text{ cm}^{-1} \text{ F}$ vinyl. subst.
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ <u>cis + trans</u>	1555 cm^{-1} FF	1370 cm^{-1} FF	$\nu \text{ C-H} : 3030 \text{ cm}^{-1} \text{ f}$ $\nu \text{ C=C} : 1660 \text{ cm}^{-1} \text{ M}$ $\delta \text{ CH}=\text{CH} : 960 \text{ cm}^{-1} \text{ F}$ <u>trans</u>
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{NO}_2 \end{array}$ <u>trans</u>	1550 cm^{-1} FF	1385 cm^{-1} FF	$\nu \text{ C-H} : 3030 \text{ cm}^{-1} \text{ f}$ $\nu \text{ C=C} : 1675 \text{ cm}^{-1} \text{ F}$ $\delta \text{ CH}=\text{CH} : 970 \text{ cm}^{-1} \text{ F}$ <u>trans</u>

Tableau VIII

B - SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Le tableau IX décrit les spectres de RMN des β -nitrooléfines qui sont reproduits pages 107 et 109.

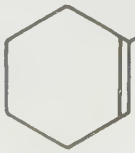
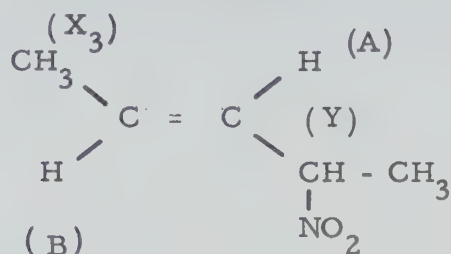
Composés	ppm	noyau	aspect	inten- sité	J cps	remarque
$ \begin{array}{c} \text{(c)} \quad \quad \text{(b)} \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_2\text{-NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \text{(d)} \quad \quad \text{(a)} \end{array} $	1,84 4,89 5,18	CH ₃ (a) CH ₂ (b) CH(c) et (d)	triplet singulet multiplet	3 2 2	1 1	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-NO}_2 \\ \text{(a) (c) (d) (b)} \\ \text{cis + trans} \end{array} $	1,74 4,84 5,9	CH ₃ (a) CH ₂ (b) CH(c) et (d)	doublet doublet multiplet	3 2 2	5 9,5	(1)
$ \begin{array}{c} \text{(b)} \quad \quad \text{(e)} \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH-CH}_3 \\ \text{(d)} \quad \quad \text{NO}_2 \text{ (a)} \end{array} $	1,42 1,62 4,78	CH ₃ (a) CH ₃ (b) CH(c) CH(d) et (e)	doublet doublet quintuplet multiplet	3 3 1 2	7 5 7	(2)
 $ \text{CH}_2\text{-NO}_2 $	1,65 2,05 4,80 5,93	CH ₂ (a) CH ₂ (b) CH ₂ (c) CH (d)	multiplet multiplet singulet multiplet	4 4 2 1		

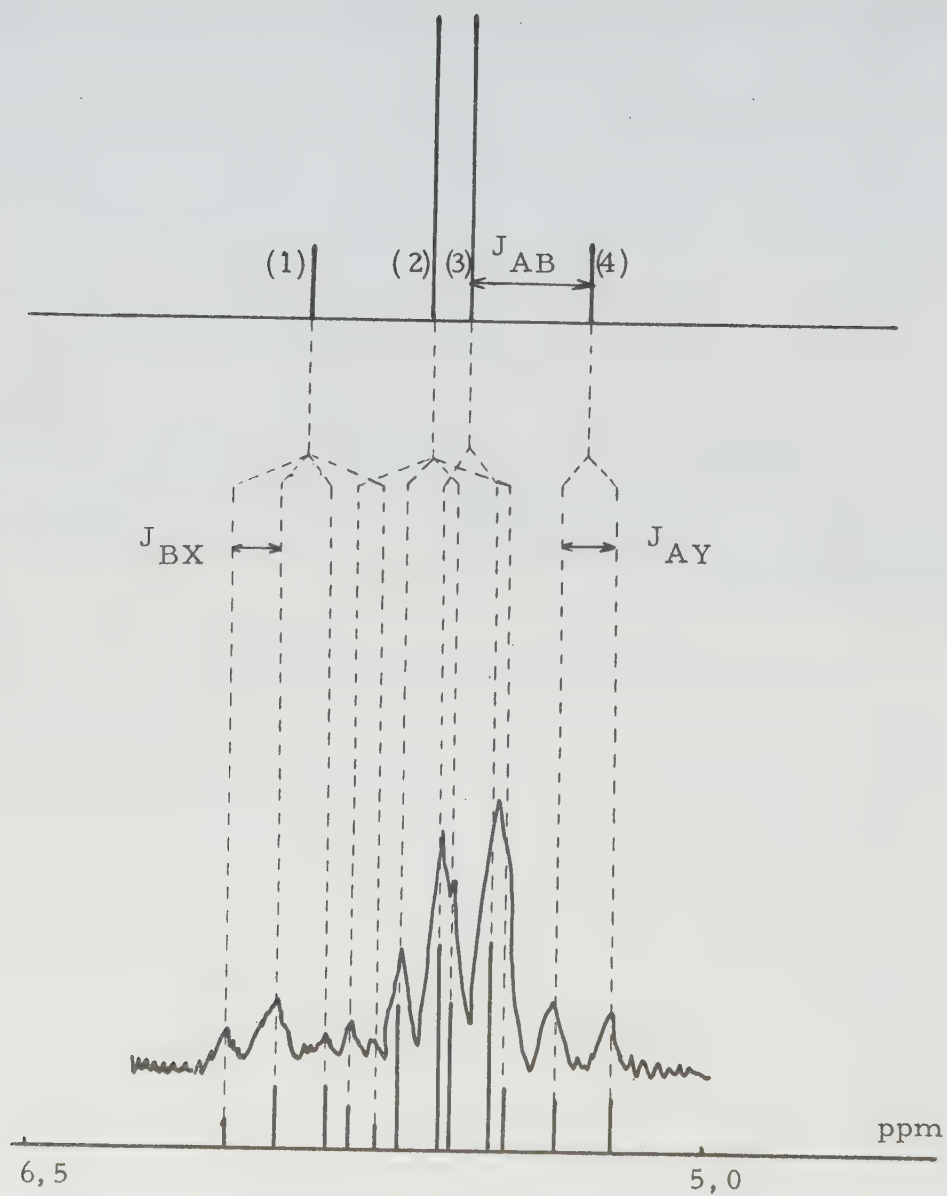
Tableau IX.

Remarque (1) - Le dosage des deux isomères cis-trans est rendu possible par le dédoublement du signal du CH_2 (b) . (Voir le spectre page 109).

Remarque (2) - La structure trans du nitro-4 pentène-2 est prouvée par l'étude détaillée de la partie éthylénique :



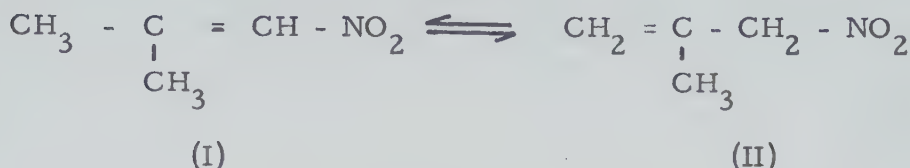
Ce système est relativement voisin du système ABX_2 étudié page 16 . La différence réside en un couplage de A avec Y, qui dédouble le signal de A, et en un couplage de B et A (invisible sur le spectre pour ce dernier) avec X_3 au lieu de X_2 précédemment. Les calculs, effectués selon les données de JACKMANN (26) permettent de construire le spectre théorique de la figure 2.



$$\begin{cases} J_{AB} = 15 \text{ cps (trans)} \\ J_{AY} = 7 \text{ cps} \\ J_{BX} = 5 \text{ cps} \end{cases}$$

Figure 2

IV - ETUDE CINETIQUE DE L'ISOMERISATION DU METHYL-2 NITRO-1 PROPENE-1



Pour avoir une idée de la valeur de la constante de vitesse de l'équilibre, ainsi que de l'énergie d'activation de l'isomérisation, nous avons soumis (I) à une série d'expériences, à trois températures différentes : 110°, 130° et 140°, en solution dans le toluène.

Des prélèvements effectués toutes les 2 heures nous ont permis d'obtenir, par analyse chromatographique, l'évolution du taux de conversion de (I) en (II) en fonction du temps.

Les résultats expérimentaux, traduisant les données du tableau X , page 40 , sont rassemblés sur les graphiques 2, 3 et 4 :

- le graphique 2, page 41 , donne la composition du mélange en fonction du temps de chauffe t. Remarquons que la réaction d'isomérisation se faisant sans changement du nombre total de moles et les isomères ayant même masse molaire, la composition du produit reste la même, qu'on l'exprime en masses, nombre de moles ou pressions partielles. Le taux de conversion de (I), τ , est défini par :

$$\tau = \frac{100 - \% (I)}{100}$$

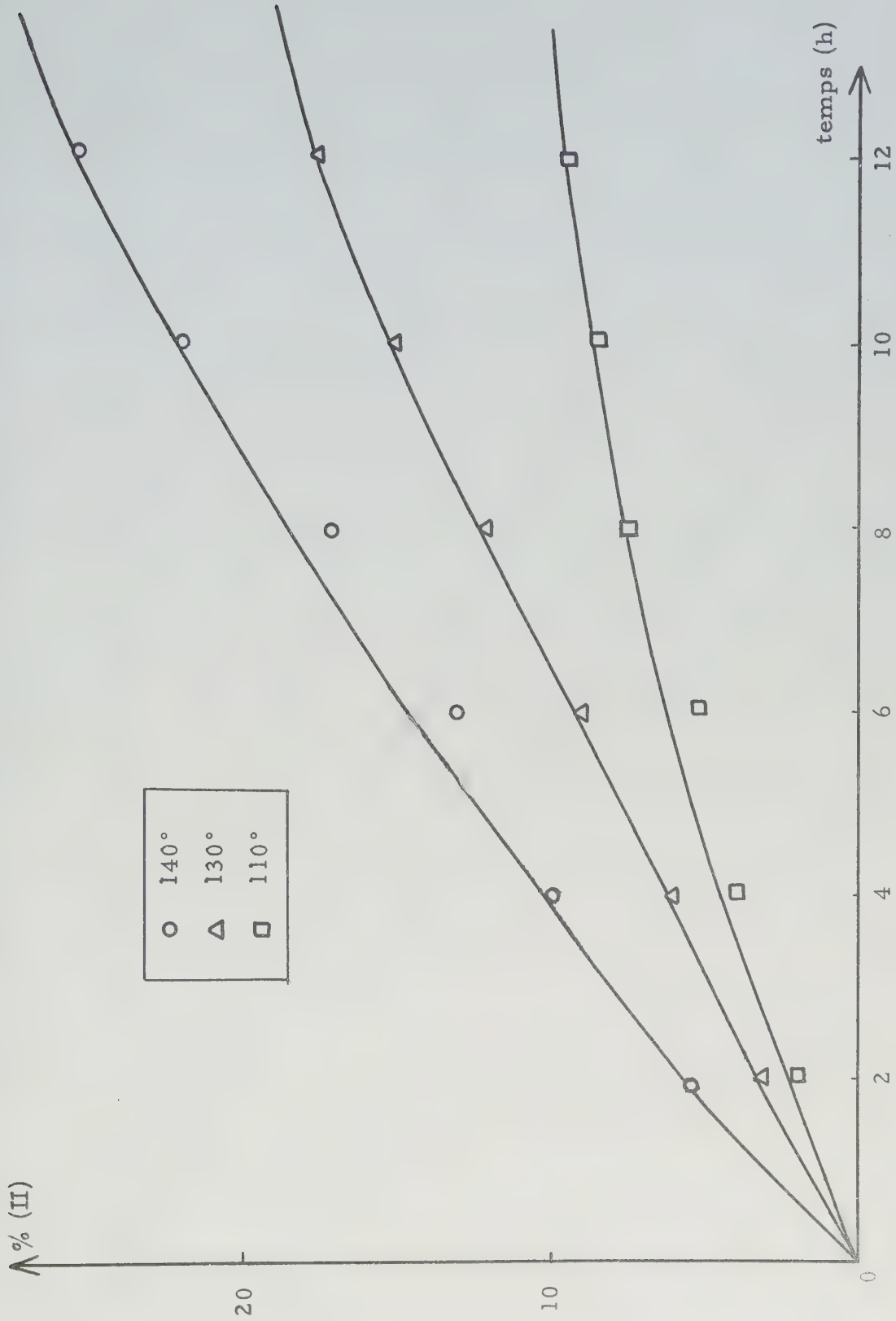
- le graphique 3, page 42 , résulte de la transformation de la courbe taux de conversion - temps de chauffage, selon la loi cinétique du 1er ordre :

$$\text{Log} \left(\frac{1}{1 - \tau} \right) = kt$$

Les droites obtenues prouvent que l'isomérisation, comme il fallait s'y attendre, suit l'ordre 1.

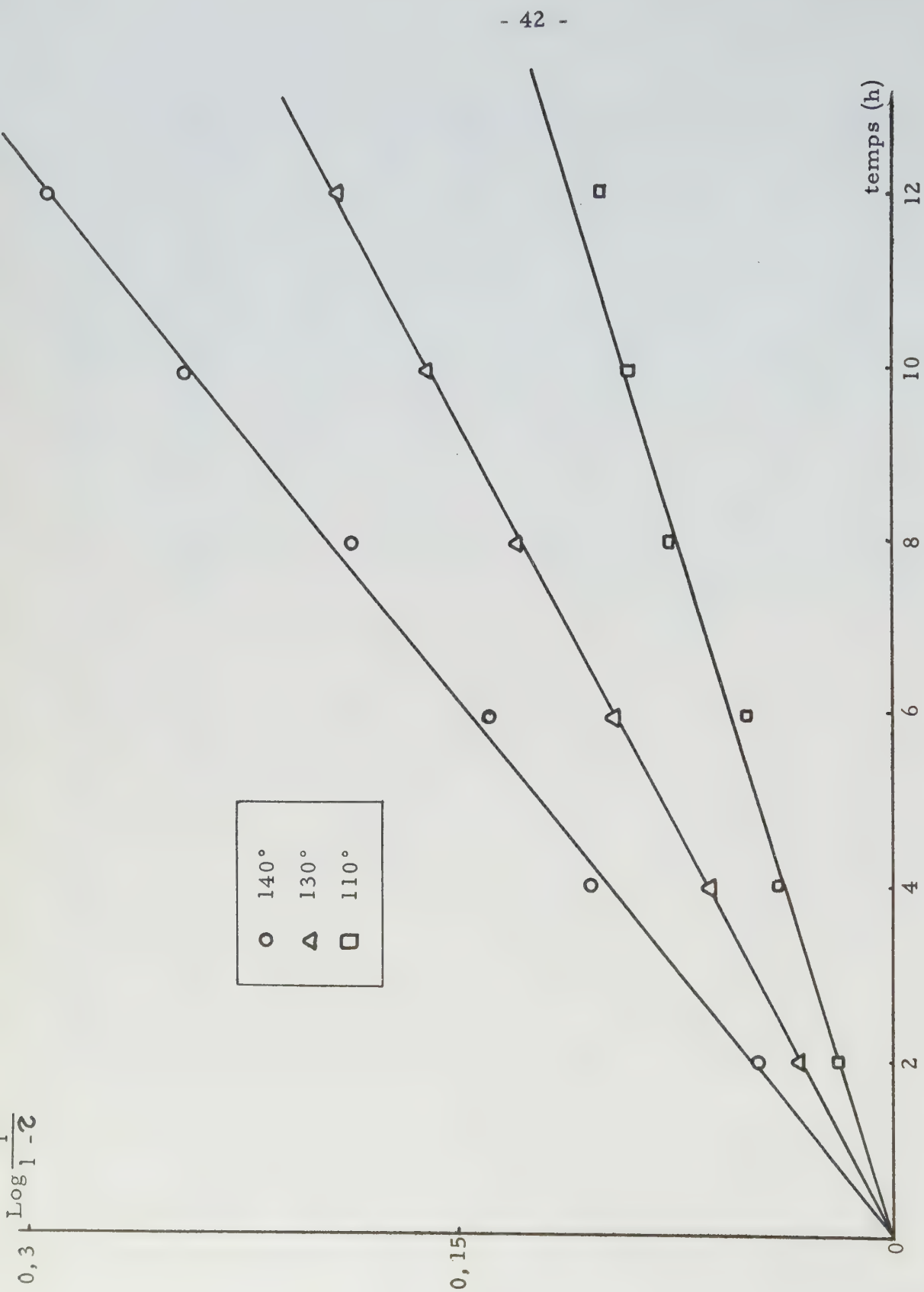
Temps en H. T°		% (II)	% (I)	τ	$\log \frac{1}{1-\tau}$	$\text{Log} \frac{1}{1-\tau}$
0	110°	0	100	0	0	0
	130°					
	140°					
2	110°	2	98	0,020	0,0090	0,0207
	130°	3	97	0,030	0,013	0,0310
	140°	4,5	95,5	0,045	0,020	0,046
4	110°	4	96	0,040	0,018	0,0415
	130°	6	94	0,060	0,027	0,062
	140°	10	90	0,100	0,046	0,106
6	110°	5	95	0,050	0,021	0,0483
	130°	9	91	0,090	0,041	0,094
	140°	13	87	0,130	0,060	0,138
8	110°	7,5	92,5	0,075	0,034	0,0782
	130°	12	88	0,120	0,056	0,129
	140°	17	83	0,170	0,081	0,186
10	110°	8,5	91,5	0,085	0,039	0,0898
	130°	15	85	0,150	0,070	0,161
	140°	22	78	0,220	0,108	0,248
12	110°	9,5	90,5	0,095	0,043	0,0990
	130°	17,5	82,5	0,175	0,084	0,193
	140°	25,5	74,5	0,255	0,129	0,296

Tableau X.



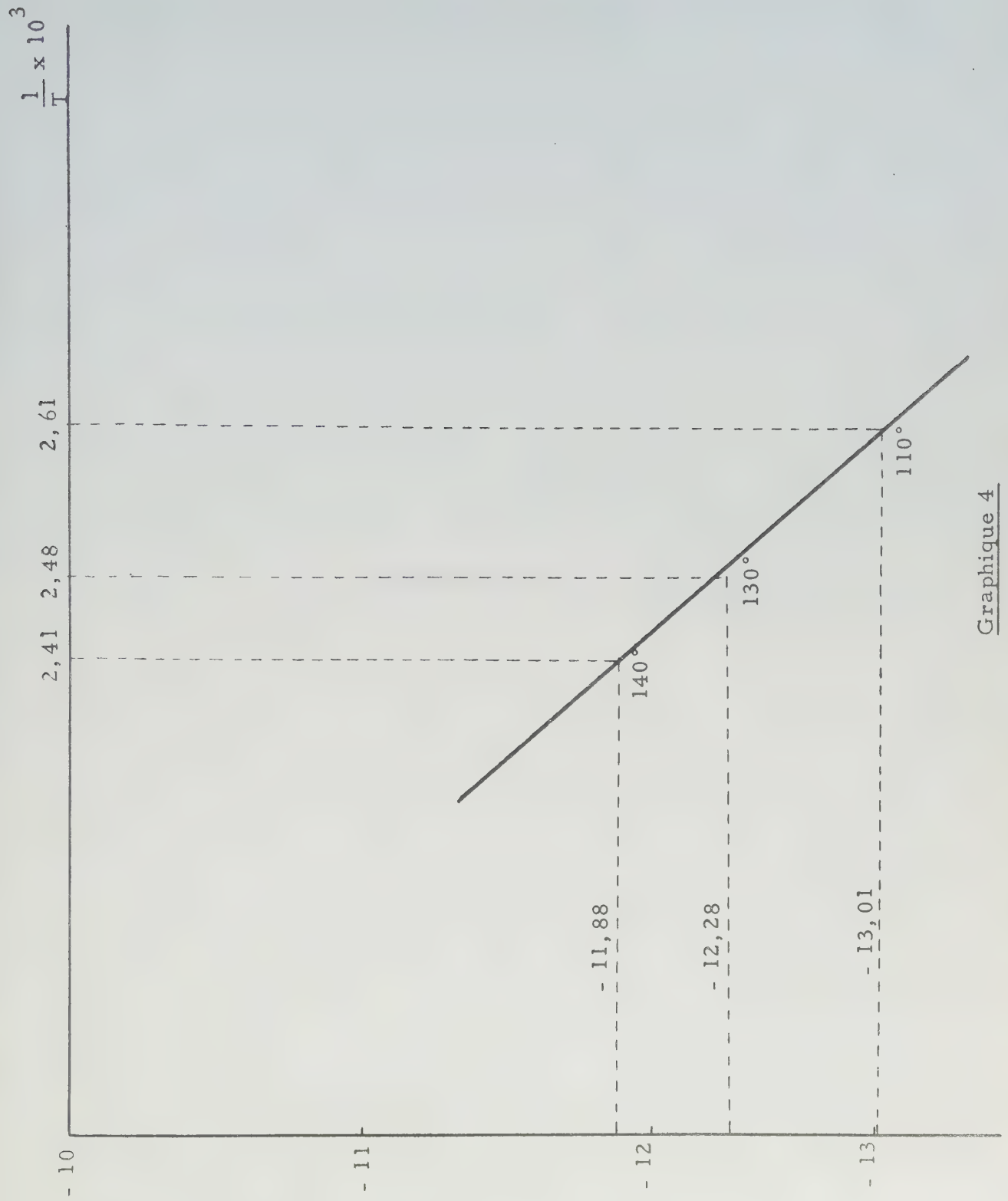
Graphique 2.

Composition du mélange en fonction du temps de chauffage



Graphique 3

Transformées des courbes du graphique 2 selon la loi cinétique du 1er ordre : $\text{Log} \frac{1}{1-x} = kt$



Graphique 4

Diagramme d'Arrhénius

La pente des droites obtenues sur le graphique 3 permet de calculer les constantes de vitesse k_1 , k_2 , k_3 dont les valeurs figurent sur le tableau (XI) :

$t_1 = 110^\circ$	$k_1 = 2,29 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}^{-1}$
$t_2 = 130^\circ$	$k_2 = 4,47 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}^{-1}$
$t_3 = 140^\circ$	$k_3 = 6,85 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}^{-1}$

Tableau XI .

La représentation $\text{Log } k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ du graphique 4, page 43 est une droite. L'influence de la température vérifie donc bien l'équation d'ARRHENIUS, et il est possible de déterminer l'énergie d'activation E de la réaction d'isomérisation.

D'après l'équation d'ARRHENIUS :

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

$$\text{donc : } \log \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Les valeurs tirées du tableau XI sont les suivantes :

$$\begin{pmatrix} T_1 = 383^\circ \text{ K} & ; & k_1 = 2,29 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}^{-1} \\ T_2 = 403^\circ \text{ K} & ; & k_2 = 4,47 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}^{-1} \\ T_3 = 413^\circ \text{ K} & ; & k_3 = 6,85 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}^{-1} \end{pmatrix}$$

$$\text{avec } R = 1,98 \text{ cal.}/^\circ/\text{mole.}$$

On a :

$$\log \frac{6,85}{2,29} = \frac{E}{4,606} \left(\frac{1}{383} - \frac{1}{413} \right)$$

d'où l'on tire :

$$\underline{E = 11 \text{ kcal/mole}}$$

DEUXIEME PARTIE

CONDENSATION THERMIQUE
DES NITROOLEFINES AVEC L'ACROLEINE

INTRODUCTION

Les observations sur l'isomérisation des α -nitrooléfines furent faites après l'étude de la condensation avec l'acroléine des α -nitrooléfines et, en fait, du mélange α - et β -nitrooléfines.

C'est la structure des produits obtenus au cours de cette condensation qui nous a fait penser à une isomérisation préalable des nitrooléfines. C'est aussi la recherche du mécanisme de la condensation qui nous a poussé à étudier en détail les conditions de l'isomérisation.

Ce deuxième aspect de notre travail sera divisé en trois parties :

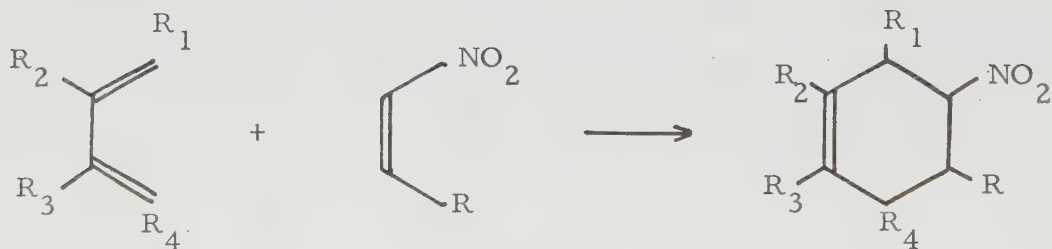
- résultats et description des produits de la condensation
 - détermination de leur structure
 - étude du mécanisme de la condensation.
-

PARTIE THEORIQUE.

I - BIBLIOGRAPHIE.

L'état fortement activé de la double liaison des nitrooléfinés permet à ces composés de participer à une synthèse diénique en agissant comme diénophile.

En 1938, ALDER (67) réalisa de telles synthèses entre les nitrooléfinés les plus simples (nitroéthylène, nitropropène, nitropentène...) et le butadiène-1,3. Depuis, toute une série de publications indique que les dérivés nitrés insaturés, comportant un groupement NO_2 primaire, du type : $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$, où R peut être un groupement alcoyle (68 - 77), aryle (78-82) ou hétérocyclique (83), réagissent rapidement avec divers diènes pour former des produits d'addition comportant un groupement NO_2 secondaire, avec des rendements variant de 50 à 90 %, selon la réaction :



Une étude des réactions entre différents diénophiles et les benzo-furannes (74) montre que les rendements de la réaction diminuent selon l'ordre suivant : nitroéthylène > acrylonitrile > acroléine > méthylvinylcétone > acide acrylique. Les nitrooléfinés occupent donc la première place dans l'échelle de réactivité des diénophiles.

Trente ans après le premier emploi de l'acroléine comme diéno-phile, ALDER et RUDEN (84) démontrèrent la possibilité d'utiliser l'acroléine comme diène, en réalisant sa dimérisation. Depuis cette époque, beaucoup

de composés éthyléniques ont été additionnés sur l'acroléine (85 - 91) ; parmi eux, citons les éthers vinyliques, l'acrylonitrile, le dihydropyranne, le styrène, etc.

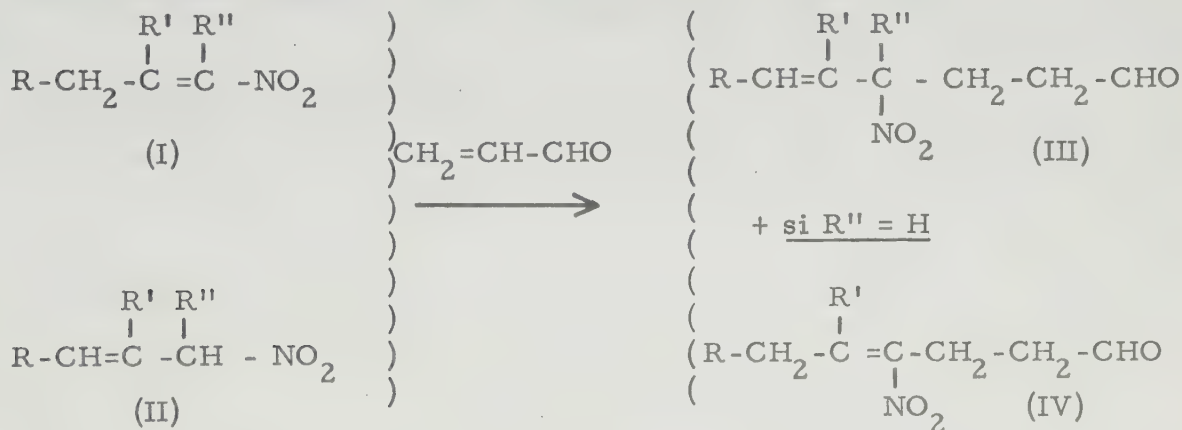
Tous les auteurs constatent qu'une forte densité électronique dans le composé éthylénique favorise l'addition : les meilleurs rendements sont obtenus avec les éthers vinyliques tandis que les plus faibles sont observés avec l'acrylate de méthyle, l'acrylonitrile et les composés possédant de forts groupements attracteurs d'électrons.

En général, de telles additions nécessitent des températures plus élevées (150 à 200°) que l'addition d'acroléine sur des diènes (0 à 100°).

II - RESULTATS OBTENUS.

Nous avons engagé les α -nitrooléfines dans des réactions de Diels et Alder avec l'acroléine ; dans les conditions opératoires types de la synthèse diénique, nous n'avons jamais pu obtenir de composé d'addition à structure dihydropyrannique .

La réaction qui se produit effectivement est une addition qui conduit à des aldéhydes nitrés éthyléniques du type (III) et (IV), représentés sur le schéma suivant :



Le rendement global ainsi que les rendements partiels en dérivés (III) et (IV) sont rassemblés dans le tableau XII :

Nitrooléfines (I) + (II)			Rdt global	%	%
R	R'	R''		(III)	(IV)
H	CH ₃	H	35	80	20
CH ₃	H	H	20	60	40
CH ₃	H	CH ₃	28	100	0

Tableau XII

Nota - Des essais identiques sur le cyclohexylidènenitrométhane nous ont donné des goudrons.

Ce tableau autorise les remarques suivantes :

- Les rendements en aldéhydes nitrés éthyléniques, en fonction des substituants, suivent le même ordre que ceux de l'isomérisation des nitrooléfines conjuguées (voir Tableau IV, page 22).

- Le pourcentage de forme non conjuguée (III), à priori moins stable, est nettement le plus important.

Les composés (III) et (IV) sont inséparables par distillation; la chromatographie en phase gazeuse préparative permet seulement un enrichissement, sauf dans le cas du nitro-1 butène-1 où elle permet une séparation du composé (III).

II - DETERMINATION DE LA STRUCTURE DES PRODUITS OBTENUS.

A - METHODES SPECTRALES.

Tous les spectres infrarouges présentent la même bande de vibration de valence du carbonyle vers 1715 cm^{-1} et la même bande de vibration de valence du C-H dans un groupement aldéhydique vers 2720 cm^{-1} . Ces deux caractéristiques permettent de penser que le groupement aldéhydique n'est pas conjugué à la double liaison. Ce fait est d'ailleurs confirmé par l'étude des spectres ultra-violet des semicarbazones de ces aldéhydes.

De plus, on observe en I.R. le dédoublement des bandes correspondant au groupement NO_2 : vers 1515 et 1360 cm^{-1} pour le conjugué, 1550 et 1380 cm^{-1} pour le non conjugué.

Enfin, les spectres de résonance magnétique nucléaire permettent de préciser la position et la nature de la double liaison.

B - METHODES CHIMIQUES.

Pour confirmer la structure, nous avons eu recours à des synthèses chimiques, dans le seul cas du méthyl-2 nitro-1 propène-1, étant donné l'analogie de comportement de tous les composés obtenus.

Après une ozonolyse qui nous a confirmé la structure vinylique de la double liaison, nous avons cherché à reconstituer d'une autre façon la chaîne hydrocarbonée des nitroaldéhydes obtenus.

Le schéma 3, page 52, montre les différentes étapes de cette identification, qui a porté sur deux structures terminales :

1) la semicarbazone du méthyl-5 nitro-4 hexanal (VIII) : le méthyl-2 nitro-1 propane est préparé par action du nitrite d'argent sur l'iodure d'isopropyle ; une addition de Michaël avec l'acroléine conduit ensuite au méthyl-5 nitro-4 hexanal (VIII), puis à sa semicarbazone. D'autre part, la semicarbazone de (III), hydrogénée sur noir de palladium fournit la semicarbazone de (VIII) dont les constantes physiques et les spectres sont identiques à ceux résultant de la première méthode.

2 - le méthyl-5 amino-4 hexanol-1 (VII) : l'hydrogénation de (VIII) fournit l'aminoolcool saturé (VII). D'autre part, les réductions sélectives du mélange (III) + (IV) par le borohydrure de lithium, puis par l'hydrogène (voir troisième partie page 79) conduisent au même aminoolcool saturé (VII). Les constantes physiques ainsi que les résultats des analyses spectrales permettent de conclure à l'identité de ces composés préparés par les deux méthodes. La description détaillée de ces synthèses est faite dans la partie expérimentale, ainsi que dans la troisième partie de notre travail.

III - MECANISME DE L'ADDITION.

La formation des aldéhydes nitrés éthyléniques (III) + (IV) pouvait s'expliquer, à priori, selon quatre processus :

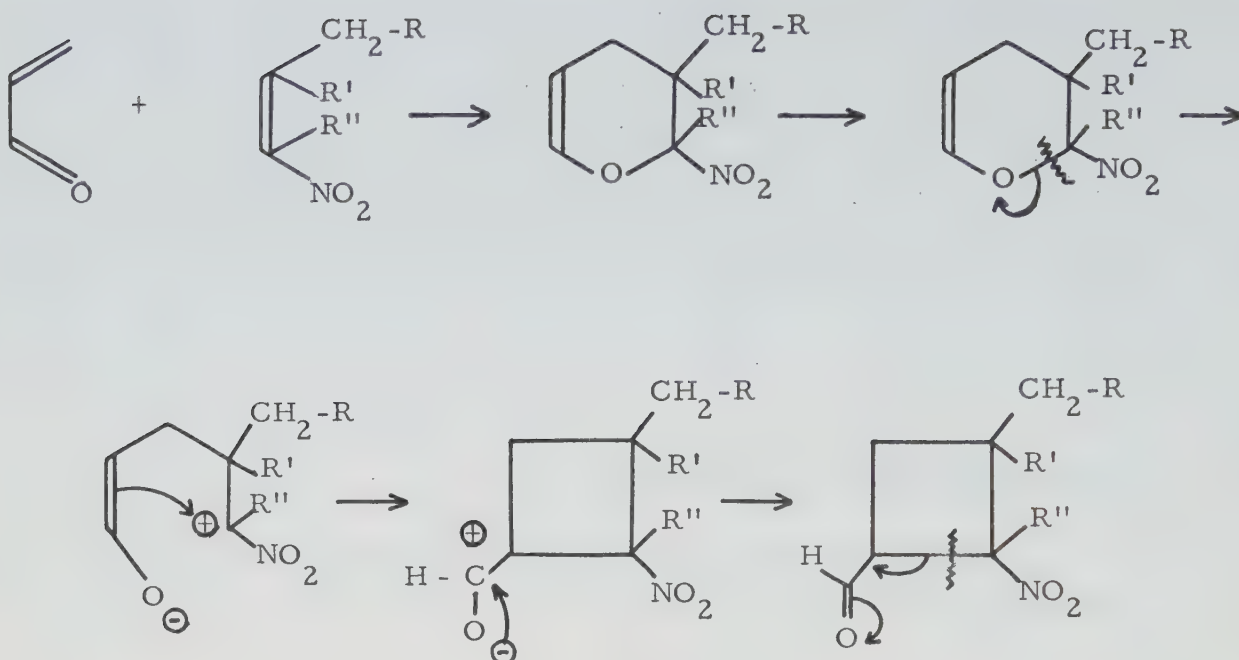
- une addition du type Diels et Alder suivie d'une transposition,
- une cycloaddition 1-2 suivie d'une transposition,
- une réaction de transfert électronique circulaire de type énesynthèse,
- une addition de type Michaël sur les nitrooléfines non conjuguées.

Nous examinerons successivement ces quatre mécanismes possibles, en essayant de déterminer le plus probable, en fonction des résultats expérimentaux.

1 - Addition de Diels et Alder.

L'addition de l'acroléine, suivant un processus du type Diels et Alder, avec des composés comportant des groupements fortement attracteurs d'électrons (acrylonitrile, acrylate de méthyle) conduit uniquement à des dihydropyrannes substitués en position 2 (85, 86).

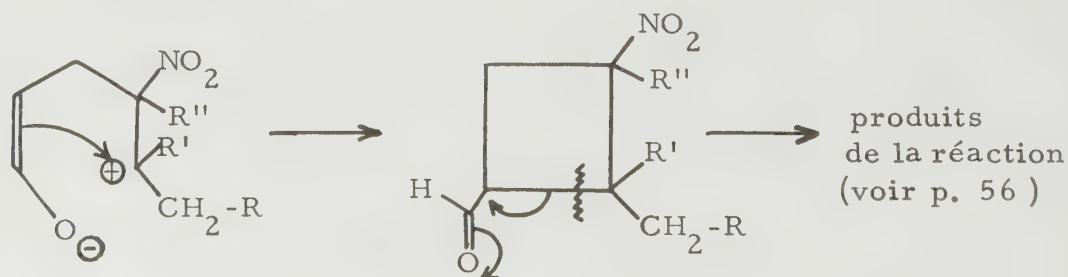
Il semble donc logique d'admettre une similitude de comportement avec les α -nitrooléfines. Nous aurions donc les intermédiaires suivants :



Un tel schéma réactionnel semble donc peu probable car :

- les intermédiaires qu'il implique sont peu stables et nous n'avons jamais réussi à les isoler ,
- il conduirait à des produits réactionnels différents de ceux que nous observons .

Il serait plus vraisemblable dans le cas où le groupement NO_2 serait en 3 ; nous aurions alors :



Cependant, la position initiale du groupement NO_2 en 3 est extrêmement peu probable. Nous éliminerons donc un tel mécanisme.

2 - Cycloaddition 1-2.

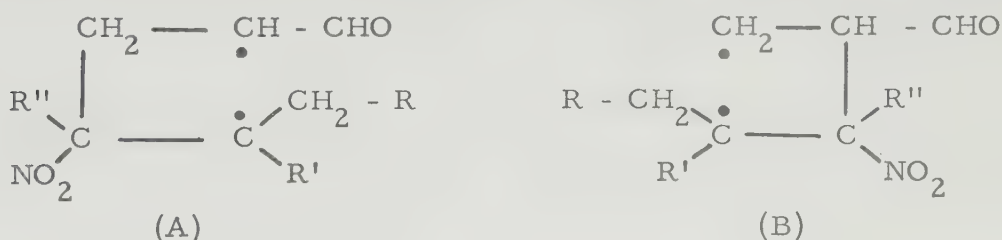
On peut expliquer la formation de (III) et (IV) par un mécanisme de cycloaddition en 1-2, entre la double liaison de l'acroléine et la double liaison de la nitrooléfine. De telles réactions sont bien décrites, notamment dans les dimérisations des cétones (92-95), les cycloadditions des allènes (96, 97) et des oléfines substituées (98-102). On peut les représenter par le mécanisme circulaire suivant :



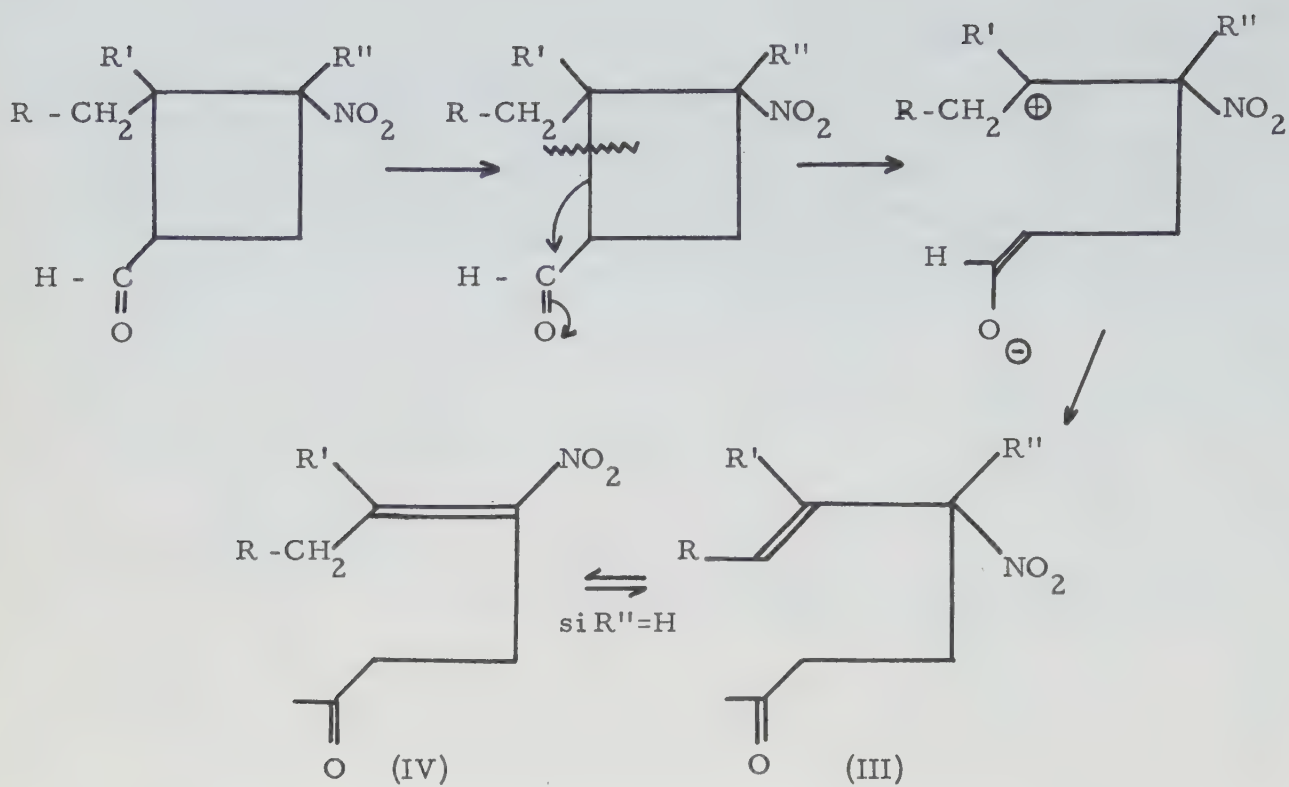
Les conditions expérimentales d'une telle réaction sont sensiblement les mêmes que celles que nous employons.

Le stade intermédiaire est, d'après PARK (98), un biradical, avec libre rotation autour de chaque liaison C-C en position terminale. On peut d'ailleurs prévoir la direction de l'addition par le fait que, dans l'état transitoire, le biradical préférentiellement formé est celui de plus faible énergie.

Dans notre cas, l'intermédiaire serait donc plutôt le biradical (A), secondaire-tertiaire, plus stable que (B), primaire-tertiaire :



L'étape suivante serait, dans ce cas, un composé cyclobutanique, susceptible de se transposer, selon le schéma suivant :



Un tel mécanisme n'engagerait aucun catalyseur et pourrait expliquer le meilleur rendement des nitrooléfines substituées ($R' \neq H$). Il supposerait, en outre, une sélectivité dans l'addition 1-2, les groupes NO_2 et CHO étant opposés, sélectivité déjà rencontrée dans ce type de réaction (98).

Une telle addition devait être possible dans le cas du nitroéthylène et du nitrostyrène. Les essais réalisés ne confirment pas cette hypothèse, puisque le seul composé formé est le dimère de l'acroléine.

Ce mécanisme, expliquant relativement bien la formation des aldéhydes (III) et (IV), demeure douteux devant l'absence de formation de produit d'addition dans le cas du nitroéthylène et du nitrostyrène. Notons également qu'aucun intermédiaire cyclobutanique n'a pu être isolé, ni même décelé par chromatographie.

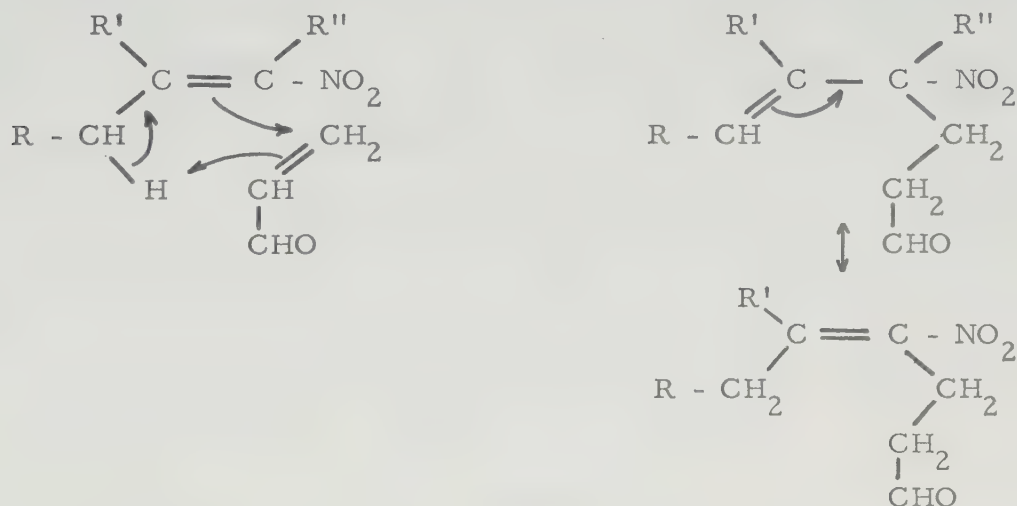
3 - Transfert électronique circulaire.

Le troisième mécanisme envisagé fait intervenir un transfert électronique circulaire, analogue à celui récemment décrit par PREVOST dans la condensation des oléfines avec l'acrylonitrile (59 a). Le schéma du mécanisme proposé par PREVOST serait le suivant :



Un tel processus débiterait par une attaque nucléophile par le carbone C₂ de l'acrylonitrile, sur l'hydrogène en α de l'insaturation du carbure. Notons que les auteurs ne constatent aucune isomérisation préalable des oléfines dans le milieu réactionnel.

Ce mécanisme, dans le cas des α-nitrooléfinés, pourrait se représenter ainsi :



si R'' = H

Une telle hypothèse est à priori satisfaisante, d'autant plus que le puissant effet attracteur du groupement NO₂ favorise ce transfert électronique ; elle permet en outre de comprendre les échecs rencontrés

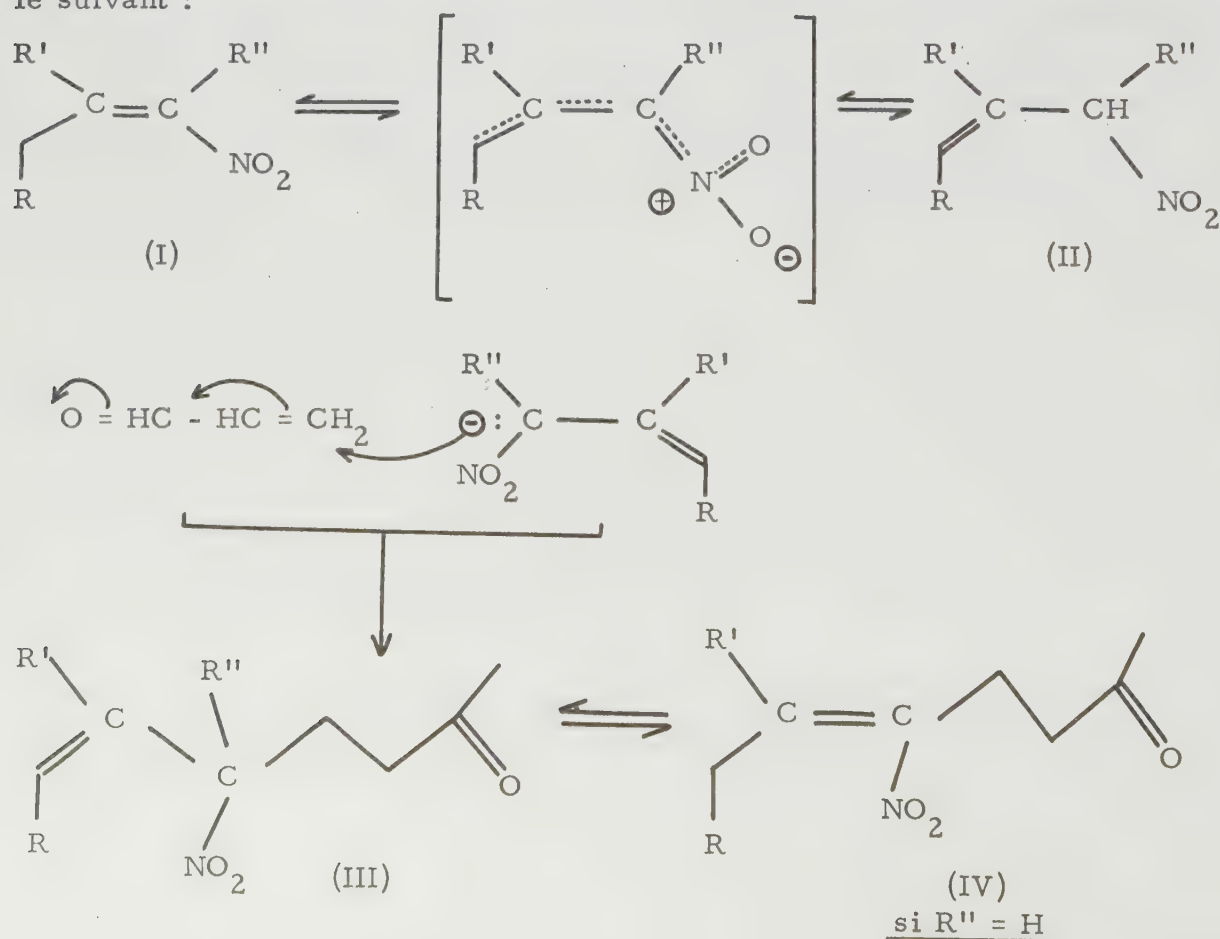
avec le nitrostyrène et le nitroéthylène. Enfin, elle rend compte de l'influence favorable des solvants "basiques" : de tels solvants sont connus pour favoriser les attaques nucléophiles d'une molécule sur un hydrogène en α d'une double liaison (59 b).

Cependant, un tel mécanisme suppose que c'est la nitrooléfine conjuguée (I) qui est le siège de la réaction. Or, l'étude cinétique montre (voir page 59) que c'est la nitrooléfine non conjuguée (II) qui est la plus réactive.

Ainsi, bien que l'on ne puisse l'éliminer complètement, il semble que la réaction par transfert électronique circulaire ne soit pas prépondérante.

4 - Addition de Michaël.

Le quatrième mécanisme envisagé fait intervenir une réaction du type Michaël (103), due à la nitrooléfine non conjuguée et possédant un hydrogène mobile. Une telle réaction provoquerait un déplacement de l'équilibre d'isomérisation dans le sens (I) $\rightleftharpoons$ (II). Le schéma réactionnel serait le suivant :



Ce mécanisme suppose la formation du carbanion dérivé de (II), qui doit être favorisée, dans le cas des solvants donneurs, en particulier dans le dioxanne. Nous avons effectué la réaction dans ce solvant : le rendement est passé de 35 % à 45 % dans le cas du méthyl-2 nitro-1 propène-1.

D'autre part, selon cette hypothèse, la réaction d'addition ne doit pas pouvoir s'effectuer avec des nitrooléfines comme le nitroéthylène ou le nitrostyrène, qui ne peuvent présenter l'équilibre d'isomérisation $(I) \rightleftharpoons (II)$. Or, ces composés n'ont donné lieu à aucune addition sur l'acroléine.

Pour étayer l'hypothèse de ce mécanisme, nous avons engagé le méthyl-2 nitro-1 propène-1 dans une réaction de Michaël classique avec l'acroléine, en utilisant un catalyseur alcalin (Triton B). Nous avons obtenu, avec deux produits non identifiés, le mélange des composés (III) et (IV), sensiblement dans les mêmes proportions que lors d'une condensation thermique, c'est-à-dire avec une nette prédominance du dérivé non conjugué (III).

Il semble donc que la réaction s'effectue avec la nitrooléfine non conjuguée, résultant de l'isomérisation décrite dans la première partie. Pour la vérifier, nous avons réalisé une étude cinétique de la condensation, en suivant son évolution par chromatographie en phase gazeuse.

Etude cinétique de la condensation.

Nous avons réalisé trois expériences simultanément, dans les mêmes conditions opératoires. Nous disposions de trois microbombes en nickel qui, à l'instant initial, contenaient les charges suivantes :

Bombe (1) :	méthyl-2 nitro-1 propène-1 (I) :	0,5 cm ³
(expérience B ₁) :	dioxanne	: 1 cm ³
Bombe (2) :	méthyl-2 nitro-1 propène-1 (I) :	0,5 cm ³
(expérience B ₂) :	acroléine	: 1 cm ³
	dioxanne	: 1 cm ³
Bombe (3) :	méthyl-2 nitro-3 propène-1 (II) :	0,5 cm ³
(expérience B ₃) :	acroléine	: 1 cm ³
	dioxanne	: 1 cm ³

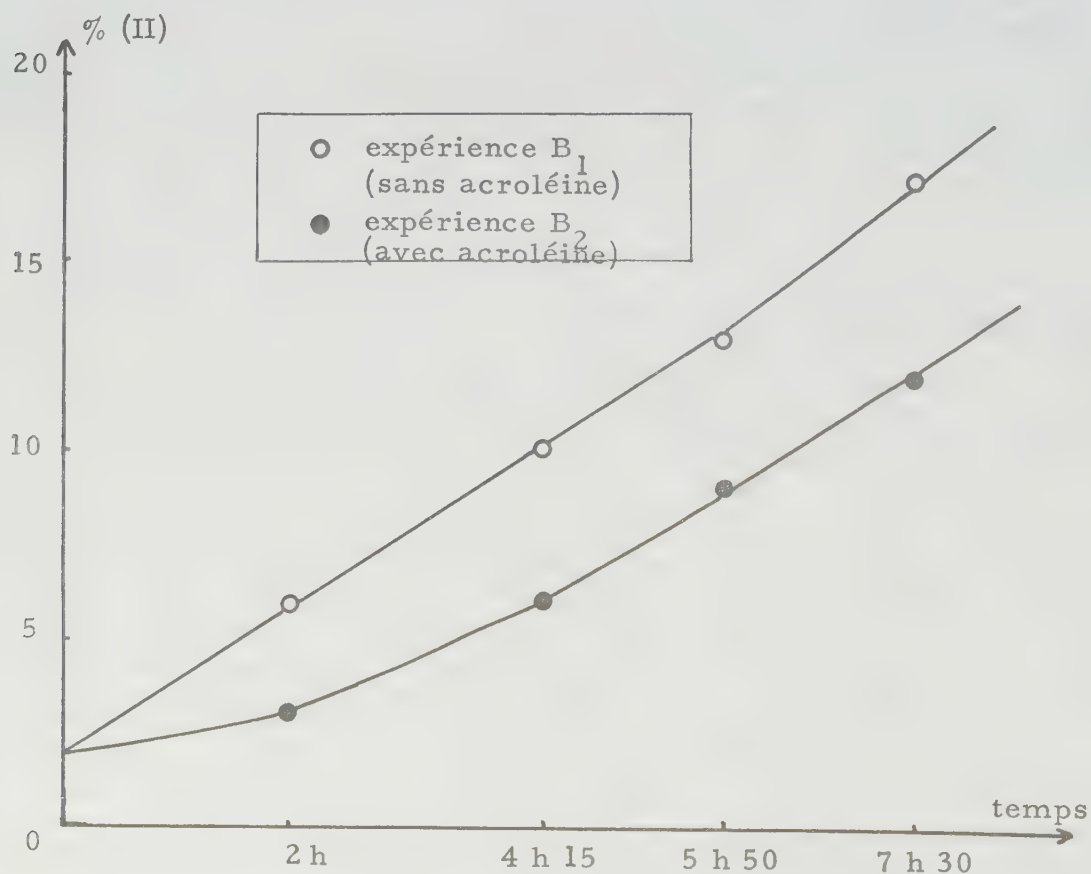
Ces trois bombes ont été chauffées ensemble pendant 7 h 30 à la température de 130°. Nous avons effectué cinq prélèvements pour chacun des trois, que nous avons analysés par chromatographie en phase gazeuse, aux instants : $t_1 = 0$, $t_2 = 2 \text{ h}$, $t_3 = 4 \text{ h } 15$, $t_4 = 5 \text{ h } 40$, $t_5 = 7 \text{ h } 30$.

Le tableau XIII, page 75, indique le pourcentage d'isomère (II) formé en fonction du temps de chauffage et rapporté à (I).

a) dans l'expérience B_1

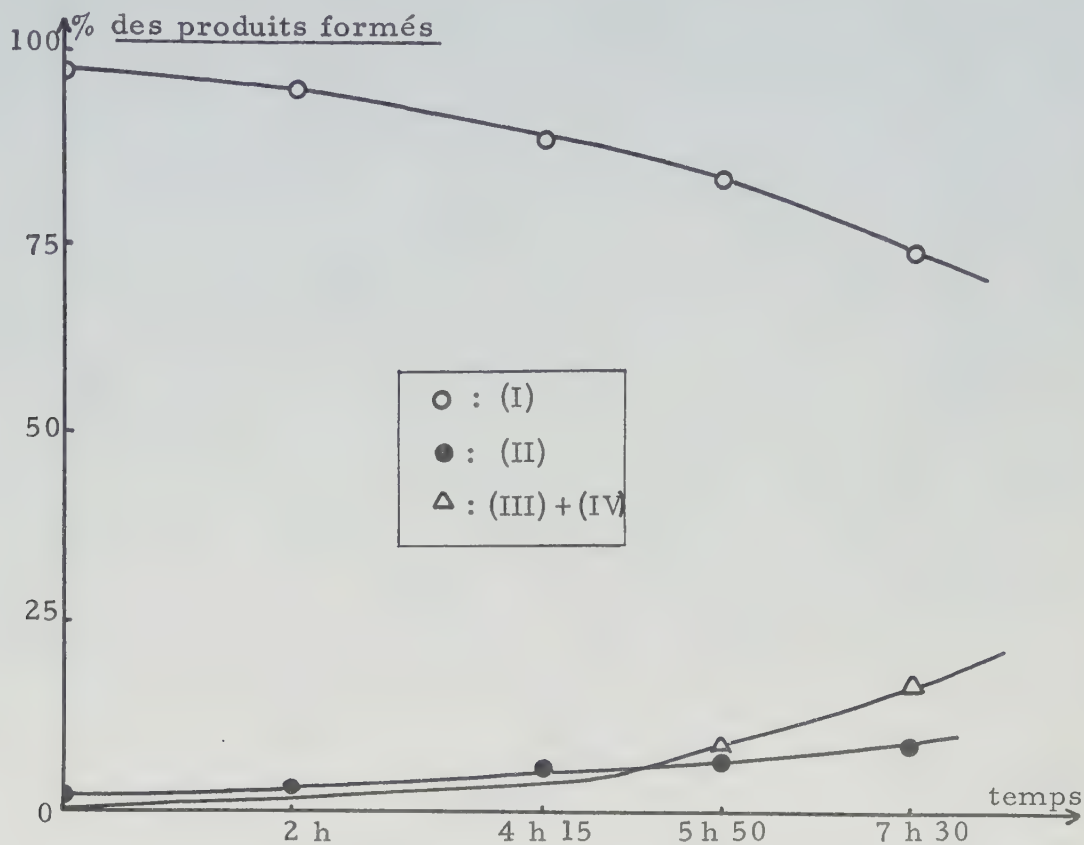
b) dans l'expérience B_2 .

Le graphique 5, ci-dessous, traduit les résultats donnés sur ce tableau. Il prouve que, dans l'expérience B_2 , il se forme moins d'isomère (II) que dans l'expérience B_1 : l'isomère non conjugué (II) est donc consommé au cours de la réaction de condensation avec l'acroléine.



Graphique 5

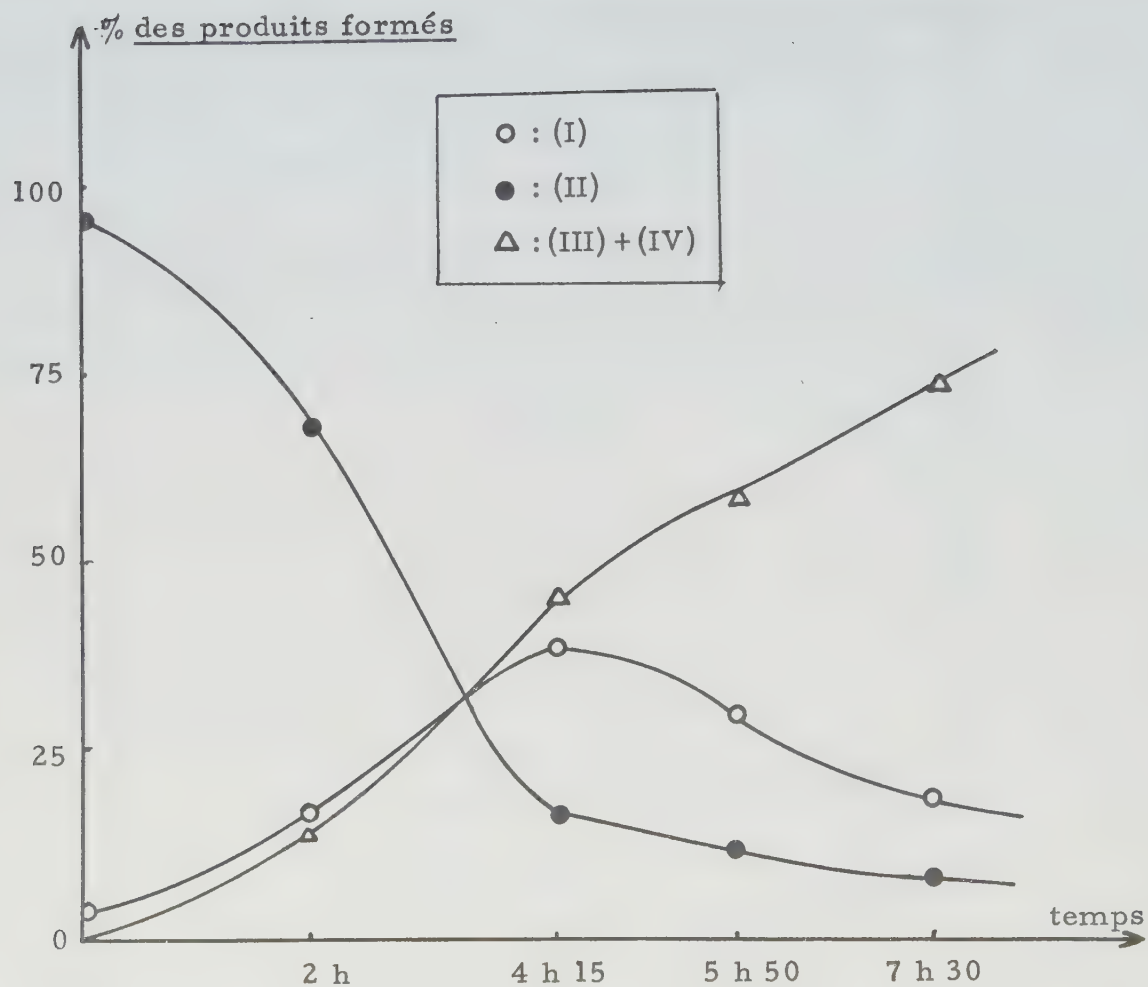
Le tableau (XIV), page 75, donne le déroulement de l'expérience B₂ : si l'on prend pour 100 % l'ensemble des produits (I), (II), (III) (IV), les pourcentages respectifs de chacun des constituants présentent l'évolution se traduisant sur le graphique 6 ci-dessous :



Graphique 6
Déroulement de l'expérience B₂ : (I) + acroléine.

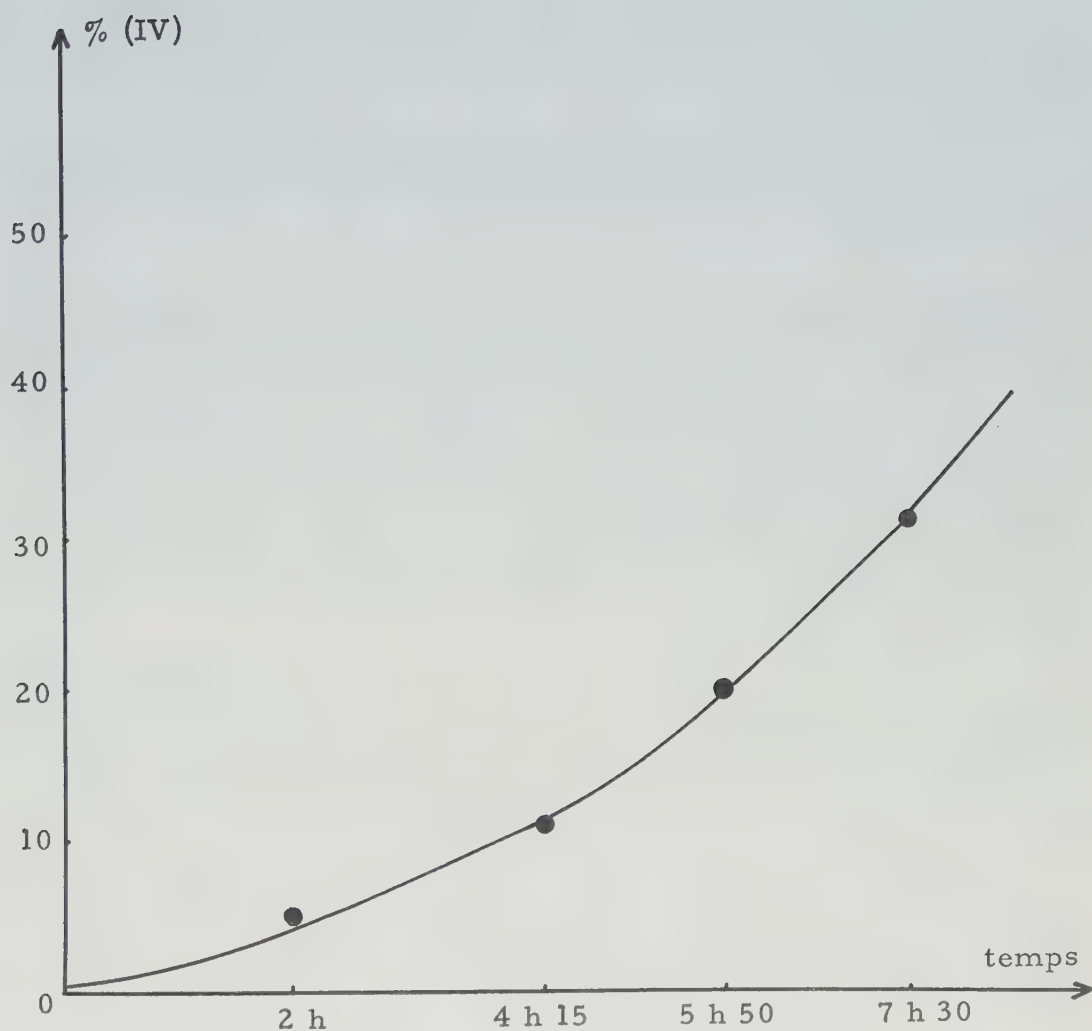
De la même façon, le tableau (XV), page 76, décrit le déroulement de l'expérience B₃ et le graphique 7, page 62, permet la comparaison avec l'expérience B₂.

L'étude cinétique montre également que l'aldéhyde formé est d'abord (III) qui s'isomérise en (IV), comme le montre le tableau (XVI), p. 76, et le graphique 8 page 63. Ce graphique 8 définit l'équilibre entre les formes non conjuguées (II) et conjuguées (IV), à 130°, dans le cas du méthyl-2 nitro-1 propène-1.



Graphique 7

Déroulement de l'expérience B₃ : (II) + acroléine.



Graphique 8

Isomérisation de l'aldéhyde nitré non conjugué (III)
en aldéhyde nitré conjugué (IV).
 $T = 130^{\circ}$.

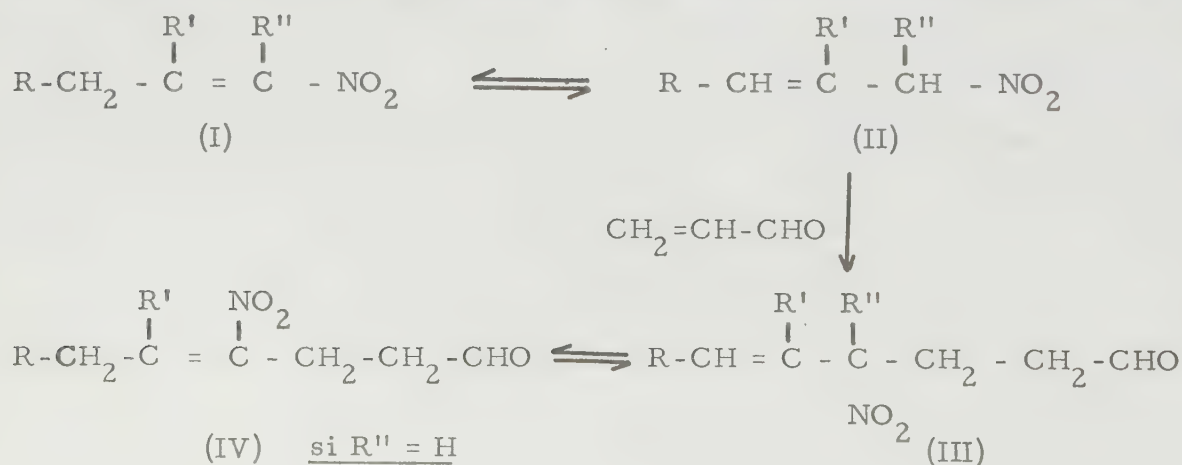
La conclusion que l'on peut tirer de cette étude est la suivante :
La réaction d'addition sur l'acroléine se fait avec la nitrooléfine non conjuguée (II). En effet :

- les aldéhydes (III) et (IV) n'apparaissent qu'après l'isomérisation de (I), dans l'expérience B₂, alors qu'ils se forment immédiatement dans l'expérience B₃,

- le rendement global en composés (III) et (IV) est 4,5 fois plus élevé dans l'expérience B₃, utilisant la nitrooléfine non conjuguée, que dans l'expérience B₂.

Remarque - La forte diminution du pourcentage de (II) dans l'expérience B₃ s'explique par le processus réactionnel : elle est en effet logique puisque (II), en même temps qu'il s'additionne sur l'acroléine, subit une isomérisation en (I), plus stable (voir page 34). Le pourcentage de (I) passe d'ailleurs par un maximum, puis décroît en raison du déplacement de l'équilibre (I) $\rightleftharpoons$ (II), provoqué par la formation des produits d'addition. On peut noter que le rapport (I)/(II), à la fin de la réaction, est sensiblement le même que celui de l'isomérisation thermique au bout du même temps (~ 3).

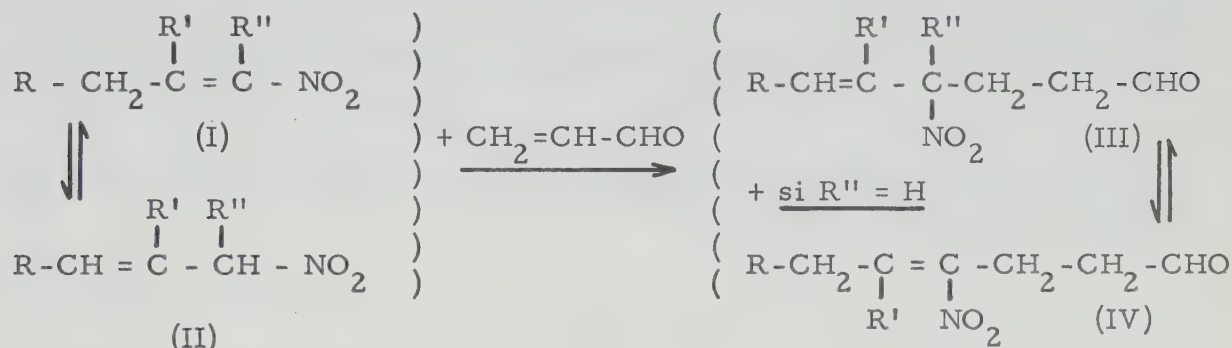
Cette étude cinétique nous a donc permis de déterminer sans ambiguïté le mécanisme de la condensation qui résulte d'une addition de type Michaël sur l'acroléine de la nitrooléfine non conjuguée (II), le nitroaldéhyde non conjugué obtenu s'isomérisant thermiquement en un dérivé conjugué. Le schéma général de la réaction est donc le suivant :



Cette seconde isomérisation, possible dans le cas où R'' = H, explique l'obtention du seul produit (III) dans le cas du nitro-2 pentène-2 où R'' = CH₃.

PARTIE EXPERIMENTALE

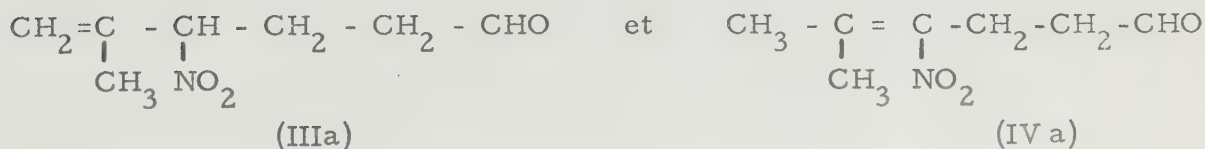
I - ADDITION NITROOLEFINES-ACROLEINE.



Mode opératoire général - Les réactifs sont introduits dans un autoclave oscillant et chauffés pendant 8 h à 130-140°. Après refroidissement, le solvant est chassé et le résidu distillé sous pression réduite. On a intérêt à opérer en atmosphère d'azote afin d'éviter les explosions à la fin de la distillation.

Résultats expérimentaux.

a) Méthyl-5 nitro-4 hexène-5 al et Méthyl-5 nitro-4 hexène-4 al



<u>Réactifs</u> - Méthyl-2 nitro-1 propène-1	: 50 g
Acroléine	: 32 g
Toluène	: 200 cm ³
Hydroquinone	: 0,2 g

On recueille, à la distillation, 29 g d'une fraction passant entre 82 et 85° sous 1 mm. L'analyse chromatographique sur colonne Silicone-rubber SE 30, montre qu'il s'agit d'un mélange composé de :

20 % de méthyl-5 nitro-4 hexène-4 al (III a)
80 % de méthyl-5 nitro-4 hexène-5 al (IV a)

Leur temps de rétention, à 180° , sont respectivement de 8 mn et 8 mn 30 sec. ; Rdt = 35 % ; liquide jaune paille, légèrement visqueux ;
 $Eb_1 = 83-84^\circ$; $n_D^{25} = 1,4701$.

Analyse $C_7H_{11}NO_3$: Calc. % : C 53,49 H 7,05 N 8,91
Tr. : 53,43 7,14 8,70.

Nota - Dans les mêmes conditions, l'emploi de dioxanne au lieu de toluène comme solvant, fait passer le rendement de 35 à 45 %.

Nous avons essayé de séparer par chromatographie préparative les deux constituants du mélange. Nous n'y sommes pas parvenu complètement, mais nous avons réussi à enrichir les fractions en pourcentage de chacun des composés.

Etude spectrale.

Le spectre I.R. du mélange, reproduit page 99 (spectre N°1), présente les bandes caractéristiques suivantes :

2980 - 2900 cm^{-1} (M) : vibrations de valence C-H.

1440 (F) et 1415 cm^{-1} (F) : déformation C-H dans les groupements
 CH_2 , CH_3 .

1650 cm^{-1} (M) : vibration de valence C=C.

3080 cm^{-1} (f) et 925 cm^{-1} F : vibrations caractéristiques de $CH_2=\overset{!}{C}$ -

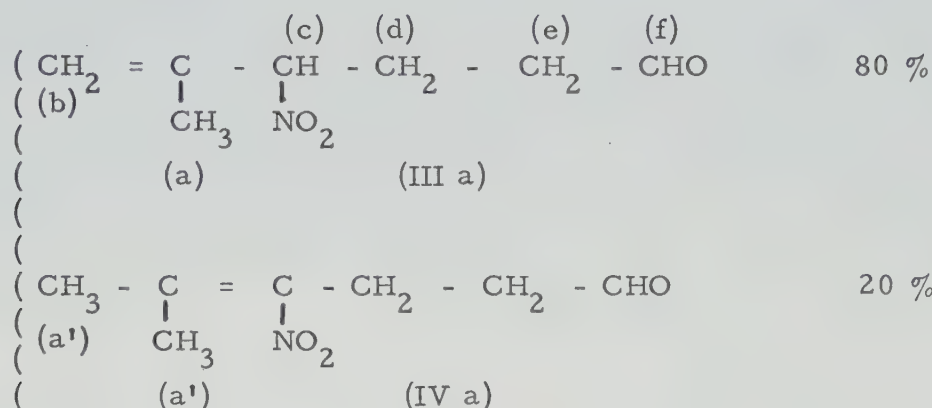
1725 cm^{-1} (FF) : vibration de valence C=O non conjugué.

2725 cm^{-1} (f) : valence C-H dans le groupement - CHO.

1515 cm^{-1} (FF) et 1360 cm^{-1} (F) : vibrations dues au groupement NO_2 conjugué.

1550 cm^{-1} (F) et 1380 cm^{-1} (FF) : vibrations dues au groupement NO_2 non conjugué.

Le spectre de R.M.N. , reproduit page 111, se présente de la façon suivante :



Pour (III a) :

- $\delta = 1,80 \text{ ppm}$: 3 protons (triplet) pour le méthyle (a) couplé à travers la double liaison au CH_2 (b)
 $J_{a,b} = 1,3 \text{ cps.}$
- $\delta = 2,45 \text{ ppm}$: 4 protons (multiplet) pour les groupements CH_2 (d) et (e).
- $\delta = 4,96 \text{ ppm}$: 1 proton (triplet) pour le proton (c) , sur le carbone porteur du groupement NO_2 , couplé au CH_2 (d) ;
 $J_{c,d} = 6,5 \text{ cps.}$
- $\delta = 5,18 \text{ ppm}$: 2 protons (quadruplet) pour les éthyléniques (b), couplés au CH_3 (a) ; $J_{a,b} = 1,3 \text{ cps.}$
- $\delta = 9,66 \text{ ppm}$: 1 proton (triplet) pour le proton aldéhydique (f), couplé au CH_2 (e) ; $J_{e,f} = 0,7 \text{ cps.}$

Le composé (IV a) est identifié dans le mélange par les six protons des deux groupements méthyle (a'), vers 1,91 ppm (singulet). Le dosage de (III a) et (IV a) par RMN confirme les estimations obtenues par chromatographie en phase gazeuse.

Semicarbazone de (III a) : Cristaux blancs, F = 107 ° (alcool).

Analyse $C_8H_{14}N_4O_3$: Calc. % : N 26,16
Tr. : 25,98.

La semicarbazone est bien celle de (III a), car le spectre I.R. montre la présence d'une bande vinyle substituée à 925 cm^{-1} .

Le spectre U.V. de cette semicarbazone, en solution dans l'alcool à 95°, ($c = 3,5 \cdot 10^{-5}$ mole/litre), présente un maximum d'absorption à 229 m μ et un coefficient d'extinction molaire maximum de 12.000. Ce spectre correspond donc bien à une semicarbazone d'aldéhyde dont la fonction n'est pas conjuguée à une double liaison (104).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone - Poudre orange, F = 119° (alcool).

Analyse $C_{13}H_{15}N_5O_6$: Calc. % : N 20,77
Tr. : 20,70

Son spectre U.V. confirme la structure aldéhydique non conjuguée, on relève, en effet, en solution alcoolique, un maximum d'absorption à 352,5 m μ , avec un coefficient d'extinction molaire maximum d'environ 15.000.

b) Nitro-4 heptène-2 al et Nitro-4 heptène-3 al $C_7H_{11}NO_3$

(III) + (IV) ; R = CH₃, R' = H ; R'' = H



Réactifs - Nitro-1 butène-1	: 25 g
Acroléine	: 16 g
Toluène	: 200 cm ³
Hydroquinone	: 0,1 g

La distillation permet de recueillir 8 g d'une fraction passant entre 82 et 84° sous 0,6 mm, composée d'un mélange comportant :

(60 % de nitro-4 heptène-2 al (III b)
(40 % de nitro-4 heptène-3 al (IV b)

Liquide jaune clair, légèrement visqueux qui brunit à l'air ;
Eb_{0,6} = 82-83° ; n_D²⁵ = 1,4671 ; Rdt = 20 %.

Analyse C₇H₁₁NO₃ : Calc. % : C 53,49 H 7,05 N 8,91
Tr. : 53,99 7,11 9,08.

Nota - La chromatographie en phase vapeur préparative nous a permis d'isoler une faible quantité de nitro-4 heptène-2 al, dont nous donnons le spectre RMN page 113 .

Etude spectrale -

Le spectre I.R. du mélange, reproduit page 99 (spectre N°2), présente les caractéristiques suivantes :

2970 cm⁻¹ - 2860 cm⁻¹ (F) : vibrations de valence C-H.

1440 cm⁻¹ (F) et 1410 cm⁻¹ (F) :  C-H dans les groupements CH₂, CH₃.

3030 cm⁻¹ (f) et 1660 cm⁻¹ (M) :  C = C

970 cm⁻¹ (F) : vibration caractéristique d'un enchaînement CH =CH trans.

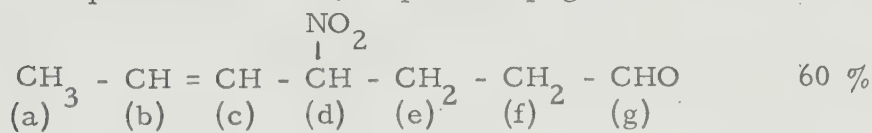
1730 cm⁻¹ (FF) :  C=O

2730 cm⁻¹ (f) :  C-H dans le CHO.

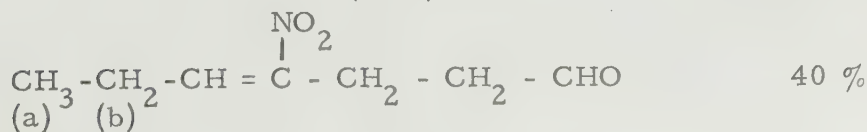
1520 cm⁻¹ (épaulement) et 1350 cm⁻¹ (FF) : vibrations dues au NO₂ conjugué

1550 cm⁻¹ (FF) et 1380 cm⁻¹ (F) : vibrations dues au NO₂ non conjugué.

Le spectre R.M.N., reproduit page 113 , se décompose ainsi :



(III b)



(IV b)

Pour (III b), isolé en chromatographie préparative, nous relevons :

- $\delta = 1,75$ ppm : 3 protons (doublet) pour le méthyle (a), couplé à l'éthylénique(b), $J_{a,b} = 6$ cps et au proton (c), $J_{a,c} = 1,2$ cps.
- $\delta = 2,30$ ppm : 4 protons (multiplet) pour les CH_2 (e) et (f).
- $\delta = 2,30$ ppm : 1 proton (quadruplet) pour le proton (d) couplé au CH_2 (e) et au CH (c) ; $J = 4$ cps.
- $\delta = 5,76$ ppm : 2 protons (multiplet) pour les éthyléniques (b) et (c). $J_{CH=CH} = 11$ cps.
- $\delta = 9,70$ ppm : 1 proton (triplet) pour le proton aldéhydique (g), couplé avec le CH_2 (f) ; $J_{f,g} = 0,7$ cps.

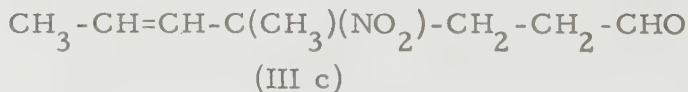
Le composé (IV b) est identifié dans le mélange par le triplet du groupement méthyle (a'), $\delta = 0,93$ ppm, couplé au CH_2 (b') ; $J_{a',b'} = 6,5$ cps.

Semicarbazone - poudre blanche, $F = 115^\circ$ (alcool).

Analyse $C_8H_{14}N_4O_3$: Calc. % : N 26,16
Tr. : 25,94.

Spectre U.V. - en solution dans l'alcool à 95° ($c = 3 \cdot 10^{-5}$ mole/l) ;
 $\lambda_{max} = 228 m\mu$; $\epsilon_{max} = 11.000$.

c) Méthyl-4 nitro-4 heptène-5 al $C_8H_{13}NO_3$
(III, R = CH_3 , R' = H, R'' = CH_3).



Réactifs - Nitro-2 pentène-2 : 23 g
Acroléine : 13 g
Toluène : 200 cm³
Hydroquinone : 0,1 g

On recueille à la distillation 10 g d'un produit qui se révèle unique après passage en chromatographie en phase gazeuse, à 190°, sur colonne Apiezon L et Silicone rubber.

Liquide jaune paille, un peu visqueux ; $E_{b_{0,2}} = 78-79^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4685$; Rdt = 28 %.

Analyse $C_8H_{13}NO_3$: Calc. % : C 56,12 H 7,65 N 8,18
 Tr. : 55,84 7,77 8,07.

Etude spectrale - Le spectre I.R. est donné page 99 (Spectre N°3).

Ils présentent les bandes caractéristiques suivantes :

2980 - 2860 cm^{-1} (M) : ν C-H

1450 cm^{-1} (F) et 1440 cm^{-1} (F) : $\int$ C-H dans les groupements CH_2 , CH_3 .

3030 cm^{-1} (f) et 1670 cm^{-1} (M) : ν C = C.

965 cm^{-1} (F) : CH = CH trans

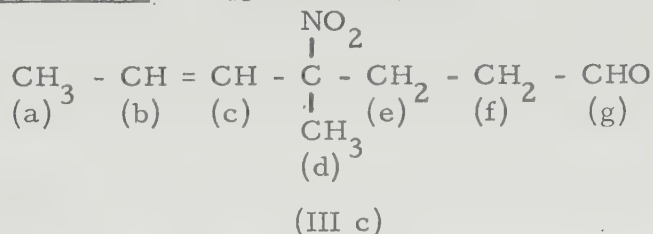
1730 cm^{-1} (FF) : ν C = O

2710 cm^{-1} (f) : ν C - H dans le groupement CHO.

1540 cm^{-1} (FF) et 1390 cm^{-1} (F) : NO_2 non conjugué.

860 cm^{-1} (M) : bande due au groupement NO_2 tertiaire, selon BROWN (24).

Le spectre de RMN, se présente ainsi :



$\delta = 1,6$ ppm : 3 protons (singulet) pour le méthyle (d), sur le carbone porteur du groupement NO_2 .

$\delta = 1,8$ ppm : 3 protons (doublet) pour le méthyle (a), couplé au proton éthylénique (b) ; $J_{a,b} = 6$ cps.

$\delta = 2,3$ ppm : 4 protons (triplet) pour les méthylènes (e) et (f), couplés entre eux ; $J_{e,f} = 4$ cps.

$\delta = 5,6$ ppm : 2 protons (multiplet) pour les éthyléniques (b) et (c).
 $\delta = 9,7$ ppm : 1 proton (triplet) pour le proton aldéhydique (g),
 couplé au CH_2 (f) ; $J_{g,f} = 0,7$ cps.

Semicarbazone - Cristaux blancs, $F = 125^\circ$ (alcool).

Analyse $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3$: Calc. % : N 24,55
 Tr. : 24,47.

Spectre U.V. - En solution dans l'alcool à 95° ($c = 3,2 \cdot 10^{-5}$ mole/litre) ;
 $\epsilon_{\text{max}} = 228 \text{ m}\mu$; $\epsilon_{\text{max}} = 11.500$.

II - IDENTIFICATION CHIMIQUE DES COMPOSES (III) et (IV).

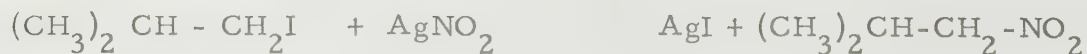
A - OZONOLYSE

Nous avons opéré selon la méthode de DOEUVRE, améliorée par NAVES (105, 106).

On pèse 10^{-4} mole de mélange de méthyl-5 nitro-4 hexène-4 al (IV a) et de méthyl-5 nitro-4 hexène-5 al (III a) que l'on dilue dans 10 cm^3 de solvant (3 volumes d'acétate d'éthyle + 2 volumes d'acide acétique). On prélève 2 cm^3 de cette solution que l'on refroidit aux environs de -12° en y faisant barboter un courant d'oxygène contenant 6 à 7 % d'ozone. Le barbotage dure 30 mn. On prélève ensuite 1 cm^3 de la solution ainsi traitée que l'on verse dans un ballon jaugé contenant 5 cm^3 de réactif de Gross-Bohle, $17,5 \text{ cm}^3$ d'acide chlorhydrique ($d = 1,12$) et $22,5 \text{ cm}^3$ d'eau distillée. On agite et complète à 50 cm^3 . Il apparaît une coloration violette immédiate, ce qui prouve bien la nature vinylique de la double liaison.

B - SYNTHESE DE LA CHAÎNE HYDROCARBONÉE DE (III a) et (IV a).

1 - Méthyl-2 nitro-1 propane $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$.

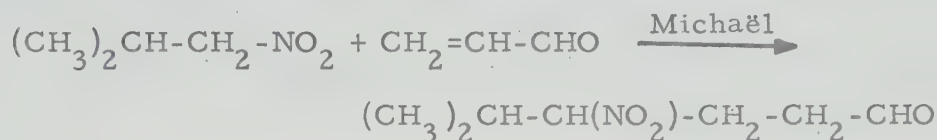


Nous avons opéré selon la méthode de SHECHTER (20).

Réactifs - Iodure d'isopropyle : 46 g (0,25 mole)
 Nitrite d'argent : 62 g (0,4 mole)
 Ether anhydre : 250 cm³

Mode opératoire - L'iodure d'isopropyle est ajouté goutte à goutte, en 1 h, à 0°, à un mélange bien agité de nitrite d'argent et d'éther anhydre. Le mélange est maintenu à 0° pendant 2 h, à température ordinaire pendant 24 h, puis chauffé à reflux pendant 12 h. La couche étherée est décantée, séparée, lavée à l'eau, puis avec une solution de bicarbonate de sodium. Après extraction du solvant, le résidu est distillé ; on obtient 12 g de méthyl-2 nitro-1 propane ; Rdt = 46 % ; Eb = 142°, en accord avec SHAW (107).

2 - Méthyl-5 nitro-4 hexanal C₇H₁₃NO₃.



Nous avons opéré selon la méthode de WARNER et MOE (108).

Réactifs - Méthyl-2 nitro-1 propane : 35 g
 Acroléine : 19 g₃
 Alcool éthylique absolu : 100 cm³
 Acide acétique glacial : 3 cm³
 Sodium : 2 g

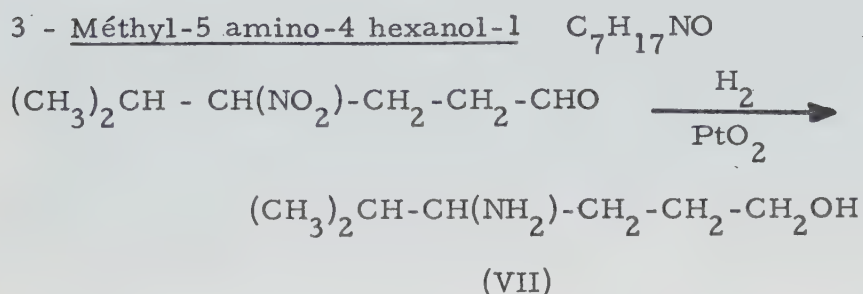
Mode opératoire - La solution alcoolique d'éthylate de sodium est agitée avec le méthyl-2 nitro-1 propane. Le mélange est refroidi à 0° et on ajoute goutte à goutte l'acroléine fraîchement distillée. L'addition dure 45 mn et la température ne doit pas dépasser 5°. On laisse l'agitation pendant 1/2 h en plus, à 10°. Le mélange est acidifié par l'acide acétique glacial, puis concentré sous vide, repris par 200 cm³ de benzène, lavé 5 fois par 50 cm³ d'eau. Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est chassé et le résidu distillé sous pression réduite. On recueille à la distillation 15 g de méthyl-5 nitro-4 hexanal ; Rdt = 29 %.

Eb₁ = 80° ; n_D²⁵ = 1,4457 . L'analyse a été faite sur la semi-carbazone.

Semicarbazone - Cristaux blancs, F = 159° (alcool).

Analyse C₈H₁₆N₄O₃ : Calc. % : N 25,91 ; Tr. % : 25,89.

Cette semicarbazone a un point de fusion et un spectre I. R. identique à ceux obtenus par réduction catalytique sur noir de palladium de la semicarbazone de (III a). (Spectres N° 4 et N° 5 page 101).



La méthode de préparation est inspirée de celle de WARNER (108).

<u>Réactifs</u> - Méthyl-5 nitro-4 hexanal	:	10 g (0,063 mole)
Alcool absolu	:	100 cm ³
Oxyde de platine Adams	:	0,9 g

Mode opératoire - Le méthyl-5 nitro-4 hexanal est dissous dans 200 cm³ d'alcool absolu ; on ajoute 0,5 g d'oxyde de platine Adams et on agite sous pression d'hydrogène. Après absorption de 3 litres d'hydrogène (0,11 mole) on ajoute 0,4 g de catalyseur et on continue l'agitation jusqu'à la fin de l'absorption d'hydrogène. On filtre, concentre sous vide et distille sous pression réduite. On recueille à la distillation un composé dont les constantes physiques sont identiques à celles données dans la troisième partie, p. 90 , concernant l'aminoalcool (VII), obtenu par réduction sélective du mélange (III a) + (IV a). Les spectres I. R. et R. M. N. sont identiques ; leur description est faite page 90 ; les spectres I. R. comparés sont reproduits p. 103 (spectre N° 8).

III - ETUDE CINETIQUE.

Nous avons rassemblé dans ce paragraphe les données numériques concernant l'étude cinétique de la condensation, permettant de construire les graphiques 5, 6, 7, 8 , pages 60 à 63 .

Temps	% (I)		% (II)	
	expérience B ₁	expérience B ₂	expérience B ₁	expérience B ₂
0	98	98	2	2
2	94	97	6	3
4 h 15	90	95	10	6
5 h 50	87	92	13	9
7 h 30	83	90	17	12

Tableau XIII

Comparaison de la conversion (I) $\rightleftharpoons$ (II) dans les expériences B₁ et B₂.

Temps	% (I)	% (II)	% (IV) + (IV)
0	98	2	0
2 h	96	3	traces
4 h 15	89	6	5
5 h 50	84	7	8
7 h 30	75	9	16

Tableau XIV

Déroulement de l'expérience B₂ ((I) + acroléine)

Temps	% (I)	% (II)	% (III) + (IV)
0	96	4	0
2	68	17	15
4 h 15	16	39	45
5 h 50	12	30	58
7 h 30	8	19	73

Tableau XV

Déroulement de l'expérience B₃ ((II) + acroléine).

Temps	% (III)	% (IV)
0	100	0
2 h	95	5
4 h 15	89	11
5 h 50	80	20
7 h 30	69	31

Tableau XVI

Isomérisation (III) $\rightleftharpoons$ (IV) à 130°

TROISIEME PARTIE

REDUCTION SELECTIVE
DES
NITROALDEHYDES ETHYLENIQUES

INTRODUCTION.

Pour confirmer la structure des aldéhydes nitrés éthyléniques (III) + (IV), nous avons été amené à procéder à leur réduction, en vue d'obtenir des γ -aminoalcools saturés.

L'hydrogénation catalytique nous conduisant à des mélanges complexes de produits, nous avons effectué une réduction sélective, comportant deux étapes :

- réduction de la fonction aldéhyde en fonction alcool primaire, au moyen des hydrures métalliques,

- hydrogénation catalytique ultérieure du groupement NO_2 en groupement amine primaire, ainsi que de la double liaison, conduisant aux γ -aminoalcools.

Ces deux types de réduction font l'objet de la troisième partie de notre travail.

CHAPITRE I

OBTENTION D'ALCOOLS PRIMAIRES NITRES ETHYLENIQUES.



PARTIE THEORIQUE.

I - BIBLIOGRAPHIE

De très nombreux procédés de réduction permettent de transformer une fonction aldéhyde en fonction alcool primaire mais, dans notre cas, nous devons utiliser un réducteur sélectif, pour éviter l'attaque de la double liaison et du groupement NO_2 .

FELKIN (109) a montré que l'hydrure double d'aluminium et de lithium, en réagissant sur une molécule complexe comportant une fonction azotée réductible et une fonction carbonylée, réduit d'abord celle-ci. Cependant, cette méthode n'est généralement pas valable (110).

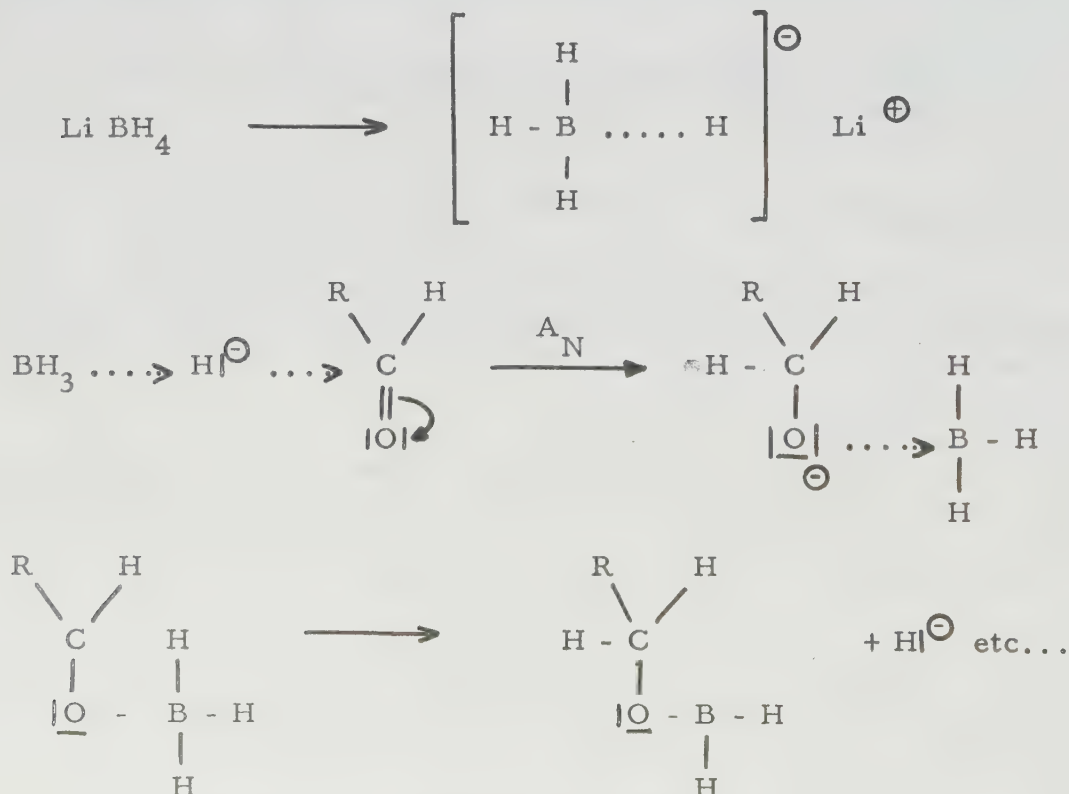
CHAIKIN et BROWN (111) ont montré que le borohydrure de sodium en solution dans l'eau ou le méthanol est un excellent réducteur des cétones en alcool qui, de plus, n'attaque pas les groupements azotés réductibles.

L'examen des différents hydrures métalliques complexes permet de constater que c'est le borohydrure de lithium qui se révèle le plus efficace et le plus facilement utilisable (112) : il est inactif vis-à-vis des doubles liaisons (non conjuguées à un groupement électronégatif) et du groupement NO_2 , à condition d'opérer à basse température.

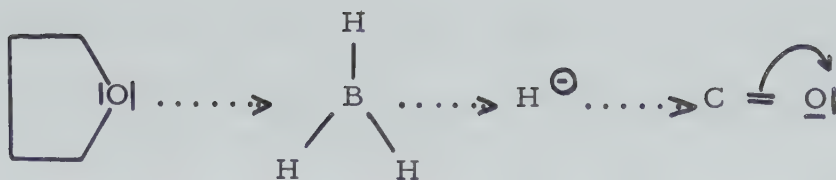
Le borohydrure de lithium étant peu accessible et très instable, nous avons eu recours à la méthode décrite par PAUL et JOSEPH (113, 114), qui consiste à remplacer le borohydrure de lithium par un mélange équimoléculaire de borohydrure de potassium et de chlorure de lithium, en solution dans le tétrahydrofuranne ou le dioxanne. Selon ces auteurs, il y a formation de borohydrure de lithium avec un rendement de 90 % si on laisse le mélange pendant 8 h à 20°.

II - MECANISME.

La réduction par un borohydrure métallique implique une attaque nucléophile du groupement carbonyle par un ion hydrure, suivie de la fixation de BH_3 . Le complexe ainsi formé libère un ion hydrure qui peut à nouveau réagir :

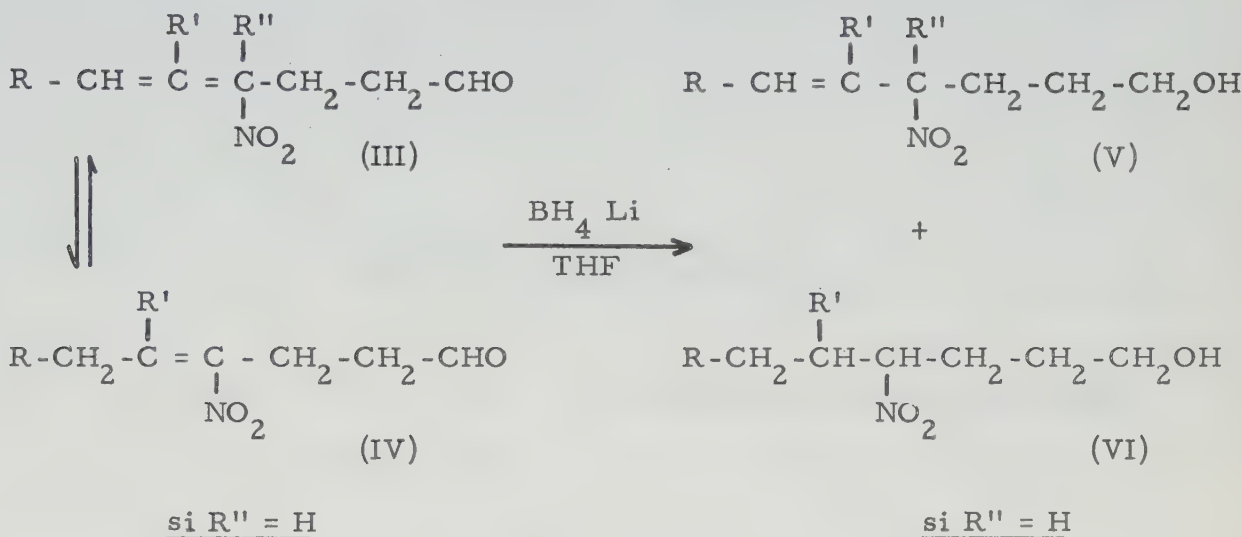


Cette réaction est favorisée par la présence d'un solvant basique qui, en se fixant sur BH_3 (acide de Lewis), libère l'ion hydrure et lui confère une plus grande réactivité (115). Ainsi, dans le tétrahydrofuranne, il y a formation du complexe $\text{LiBH}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, stable jusqu'à 150° (116), que l'on peut schématiser ainsi :



On peut noter que la réaction n'a pas lieu dans l'éther (113).

III - RESULTATS OBTENUS.



Le mélange des aldéhydes nitrés éthyléniques non conjugué (III) et conjugué (IV) fournit, par réduction au moyen du borohydrure de lithium, un mélange :

- d'alcool primaire nitré éthylénique (V)
- d'alcool primaire saturé (VI).

Les conditions expérimentales requises pour réduire le groupement carbonyle sont en effet suffisantes pour réduire en même temps les doubles liaisons conjuguées à des groupements électrophiles comme NO_2 (117, 118).

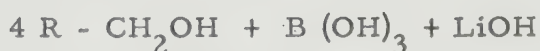
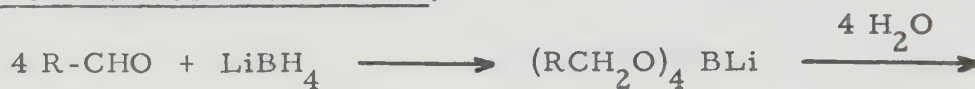
Le tableau XVII donne le rendement global de la réaction ainsi que les rendements partiels en composés (V) + (VI). Leur séparation est très malaisée ; leur identification et leur dosage dans le mélange sont parfois réalisés par chromatographie et résonance magnétique nucléaire.

R	R'	R''	% global	% (V)	% (VI)
H	CH ₃	H	65	40	60
CH ₃	H	H	45	30	70
CH ₃	H	CH ₃	50	100	0

Tableau XVII

PARTIE EXPERIMENTALE.

I - MODE OPERATOIRE GENERAL.

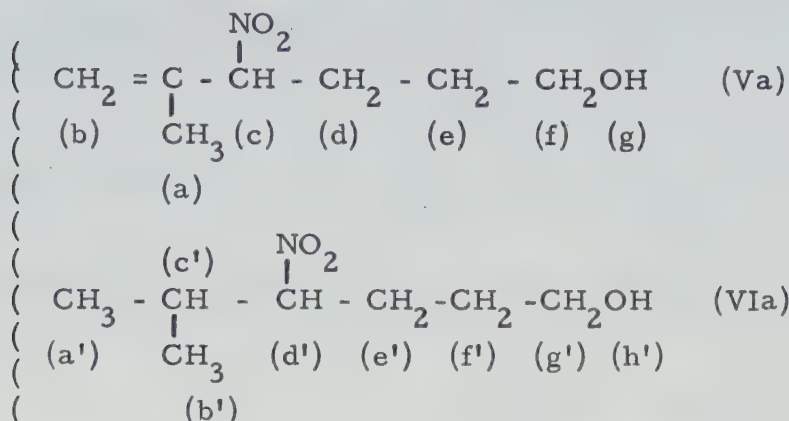


Réactifs - Aldéhydes nitrés éthyléniques (III) + (IV) : 0,2 mole
 Borohydrure de potassium : 0,1 mole
 Chlorure de lithium : 0,1 mole
 Tétrahydrofuranne anhydre : 120 cm³

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'une agitation centrale, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule de coulée, nous plaçons le borohydrure de potassium, le chlorure de lithium et le tétrahydrofuranne. L'aldéhyde est ajouté, goutte à goutte, au milieu réactionnel, en veillant à ce que la température ne s'élève pas au-dessus de 20° par refroidissement. Après 4 h d'agitation, à température ordinaire, le complexe formé est hydrolysé par addition de 100 cm³ d'eau, puis d'une solution diluée d'acide chlorhydrique pour détruire l'excès de borohydrure. Après filtration et séparation du précipité d'hydroxydes, on chasse le tétrahydrofuranne, extrait à l'éther et sèche sur sulfate de sodium. Le solvant chassé, on distille sous pression réduite en atmosphère d'azote.

II - PRODUITS OBTENUS.

a) Méthyl-2 nitro-3 hexène-1 ol-6 et Méthyl-2 nitro-3 hexanol-6.



Liquide visqueux , incolore ; $E_{b_{0,6}} = 98-100^\circ$; $n_D^{25} = 1,4596$;

Rdt = 65 %

Analyse $C_7H_{13}NO_3$: Calc. % : C 52,81 H 8,23

$C_7H_{15}NO_3$: Calc. % : C 52,15 H 9,38

Tr. % : C 52,60 H 8,84

L'analyse est intermédiaire entre les deux formules $C_7H_{13}NO_3$ et $C_7H_{15}NO_3$; la chromatographie en phase vapeur confirme la présence de deux produits : 40 % de (V) et 60 % de (VI) ; l'identification et le dosage sont possibles par spectrographie I.R. et R.M.N.

Spectre infrarouge - N° 6 page 101 .

Il présente les bandes caractéristiques suivantes :

3370 cm^{-1} (FF) : ν O-H.

2900 cm^{-1} (F) et 2860 cm^{-1} (F) : ν CH_2 .

1555 cm^{-1} (FF) et 1380 cm^{-1} (F) : ν NO_2 aliphatique non conjugué.

1650 cm^{-1} (f) : ν C = C.

1060 cm^{-1} (F) : ν C - O dans un alcool primaire.

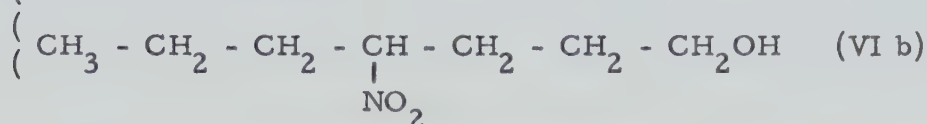
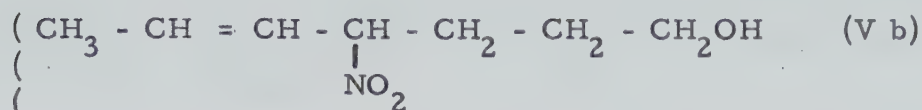
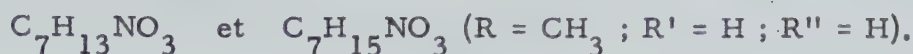
925 cm^{-1} (M) : vibration caractéristique de $\text{CH}_2 = \overset{|}{\text{C}} -$

Spectre R.M.N. - N° X Page 113 .

$\delta = 0,92$ ppm :	6 protons (2 doublets) pour les méthyles(a') et (b') couplés au proton (c') ; $J_{a',c'} = 7$ cps.
$\delta = 1,7$ ppm :	autour de cette valeur résonnent les protons (d), (e), (d'), (e'), (f') sans qu'il soit possible de leur attribuer une configuration déterminée.
$\delta = 1,82$ ppm :	3 protons pour le méthyle (a) . (Le couplage avec les éthyléniques (b) n'est pas visible).
$\delta = 3,55$ ppm :	2 protons (triplet) pour les protons du groupement alcoolique (f) ou (g') ; $J = 6$ cps.
$\delta = 3,58$ ppm :	2 protons (triplet) pour les protons (f) ou (g').
$\delta = 4,33$ ppm :	2 protons (singulets) pour les protons du groupement alcoolique (g), (h').
$\delta = 4,37$ ppm :	1 proton (quadruplet) pour le proton (d') en α du groupement NO_2 ; $J = 6,5$ cps.
$\delta = 4,96$ ppm :	1 proton (triplet) pour le proton (c) sur le carbone porteur du groupement NO_2 , couplé au CH_2 (d) ; $J_{c,d} = 6,5$ cps.
$\delta = 5,18$ ppm :	2 protons pour les éthyléniques (b) ; le couplage avec (a) n'est pas observé valablement.

La courbe intégrale permet un dosage approximatif confirmant les résultats de la chromatographie.

b) Nitro-4 heptène-2 ol-7 et Nitro-4 heptanol-1.



Liquide visqueux , incolore, jaunissant rapidement à l'air ;
 $E_{b_{0.7}} = 100 - 102^{\circ}$; $Rdt = 45 \%$.

Analyse $C_7H_{13}NO_3$: Calc. % : C 52,81 H 8,13

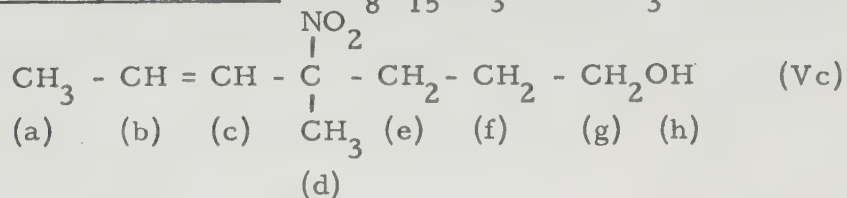
$$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_3 : \text{Calc.} \quad : \quad 52,15 \quad 9,38$$

Tr. : 52,28 9,35.

Par chromatographie, il est possible de déterminer les pourcentages dans le mélange : 30 % environ de (V b), 70 % de (VI b).

Le spectre I.R. présente les mêmes caractéristiques que le précédent, quant au spectre de R.M.N., il n'a pas pu être effectué.

c) Méthyl-4 nitro-4 heptène-2 ol-7 $C_8H_{15}NO_3$ ($R = CH_3$, $R' = H$, $R'' = CH_3$)



Liquide très visqueux, incolore ; $Eb_1 = 108-110^\circ$; $n_D^{25} = 1,4651$; Rdt = 50 %.

Analyse $C_8H_{15}NO_3$: Calc. % : N 8,09

Tr. % : 8,13.

Spectre I.R. - Spectre N° 7 page 103 .

Il présente les caractéristiques suivantes :

3390 cm^{-1} (FF) : ν O-H

2940 cm^{-1} (F) et 2870 cm^{-1} (F) : ν C-H (groupements CH_2 , CH_3)

1645 cm^{-1} (M) : ν C = C.

1540 cm^{-1} (FF) et 1350 cm^{-1} (F) : NO_2 non conjugué.

1055 cm^{-1} (F) : $\int$ C - O (alcool primaire).

970 cm^{-1} (F) : $\int$ CH=CH trans.

Spectre R.M.N. - Spectre N° XI page 115 .

$\delta = 1,62\text{ ppm}$: 3 protons (singulet) pour le méthyle (d) sur le carbone portant le groupement NO_2 .

$\delta = 1,78\text{ ppm}$: 3 protons (doublet) pour le méthyle(a), couplé au proton éthylénique (b) ; $J_{a,b} = 5\text{ cps}$.

$\delta = 1,6\text{ ppm}$: dans cette région, résonnent les 4 protons (e) et (f) (multiplet).

$\delta = 3,53\text{ ppm}$: 2 protons (triplet) pour le CH_2 (g), de la fonction alcool primaire, couplé au CH_2 (f) ; $J_{g,f} = 6,5\text{ cps}$.

$\delta = 4,11\text{ ppm}$: 1 proton (singulet) pour le proton alcoolique (h).

$\delta = 5,82\text{ ppm}$: 2 protons (multiplet) pour les éthyléniques (b) et (c).

CHAPITRE II.

OBTENTION DE γ -AMINOALCOOLS



PARTIE THEORIQUE.

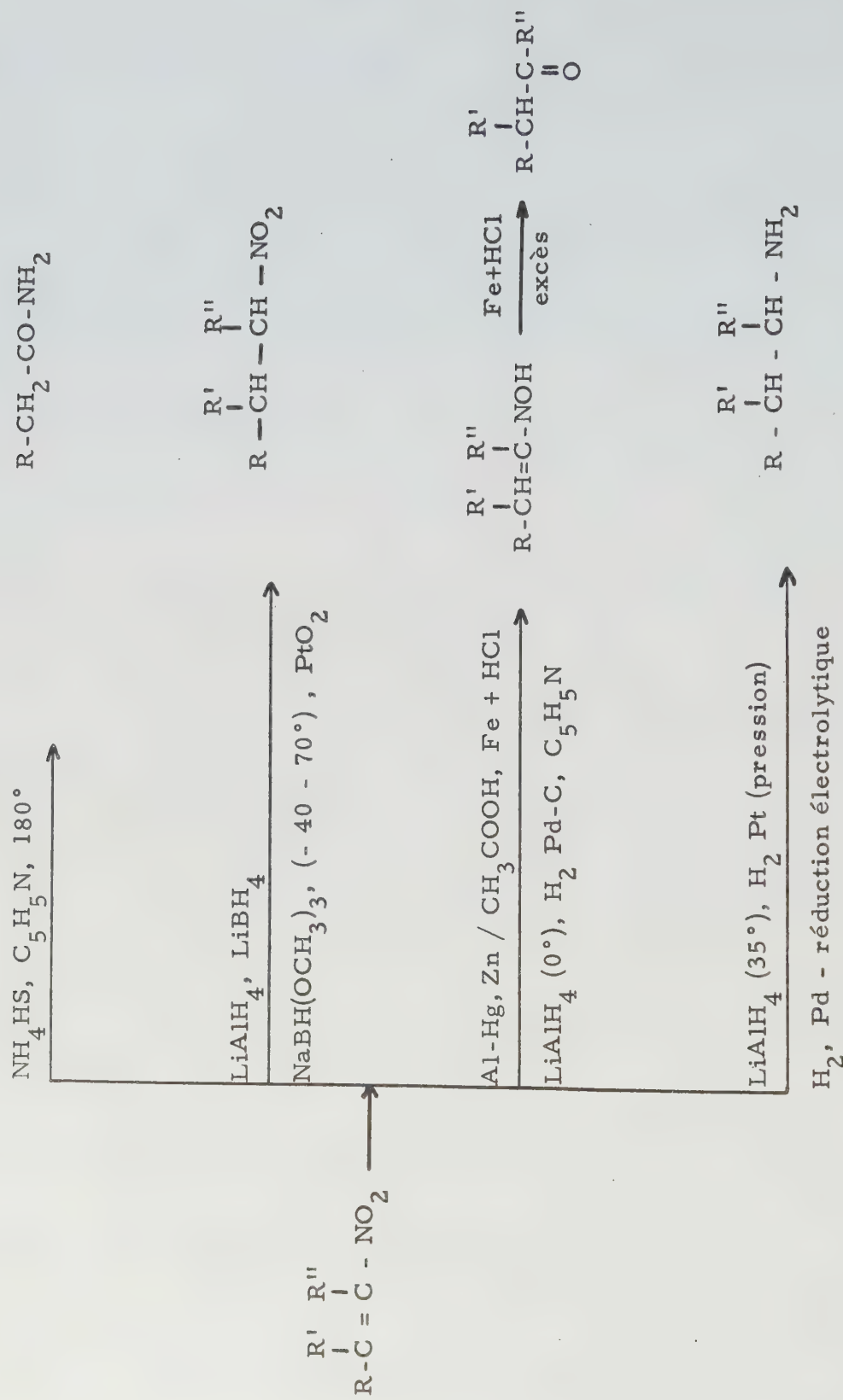
BIBLIOGRAPHIE - GENERALITES.

La réduction des nitrooléfines a fait l'objet de nombreux travaux; elle conduit à différentes classes de composés organiques : nitroalcane, oximes, amides, amines, cétones. Le schéma 4, p.88, indique les moyens mis en oeuvre pour obtenir ces différents produits.

Parmi les méthodes les plus couramment utilisées, on peut citer les réductions par :

- l'amalgame de sodium et d'aluminium, qui conduit aux oximes (119) ;
- la poudre de zinc, en milieu basique, conduisant également aux oximes (120 - 123) ;
- le fer en milieu acétique qui donne l'oxime, puis la cétone (124 - 127).
- les hydrures métalliques : la structure des produits de la réaction dépend des conditions expérimentales, en particulier de la température. On peut obtenir :
 - des amines, dans l'éther à reflux (128 - 130),
 - des nitro- et dinitroparaffines entre - 40 et - 70° (128, 131, 132)

Schéma 4



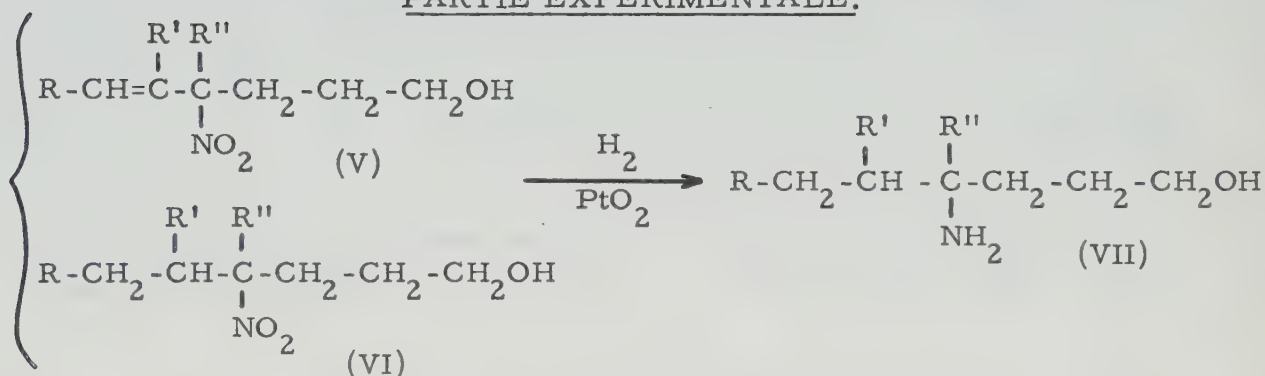
R = alcoyle, aryle, hétérocyclique

R', R'' = H, alcoyle, aryle.

- l'hydrogénation catalytique sur platine, palladium, nickel conduit à divers produits selon le catalyseur et le milieu : amines (133, 134), oximes (135), nitroparaffines (136, 137).

C'est cette dernière méthode que nous avons retenue pour obtenir, à partir d'alcools nitrés insaturés, des aminoalcools saturés qui nous ont permis une identification chimique des produits de condensation des nitrooléfines avec l'acroléine.

PARTIE EXPERIMENTALE.



I - MODE OPERATOIRE GENERAL.

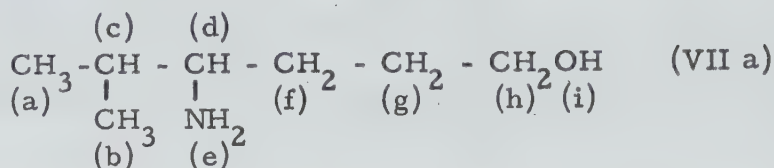
Il est inspiré de ceux de KOHLER (133), SOWDEN (137) et WARNER (108).

Réactifs - Nitroalcool (V) + (VI) : 0,1 mole
 Alcool à 95° G. L. : 200 cm³
 Oxyde de platine Adams : 1,5 g

L'oxyde de platine est placé dans une fiole à hydrogéner ; le nitroalcool (V) + (VI), en solution alcoolique, est ajouté ; l'absorption sous agitation, dure 4 h. La solution alcoolique est filtrée : le mélange a pris une forte odeur ammoniacale. Après avoir chassé l'alcool, le résidu est distillé sous vide partiel en atmosphère d'azote.

II - PRODUITS OBTENUS.

a) Méthyl-5 amino-4 hexanol-1 $C_7H_{11}NO$ (VII, R = H, R' = CH_3 , R''=H).



Liquide incolore, légèrement visqueux ; $Eb_{0,8} = 76 - 77^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4573$; Rdt = 74 %.

Analyse $C_7H_{11}NO$: Calc. % : N 10,68

Tr. : 10,23.

Spectre I.R. - Spectre N° 8 page 103 .

3370 cm^{-1} (FF) et 3280 cm^{-1} (FF) : large bande dédoublée due aux vibrations de valence OH et NH_2 .

1605 cm^{-1} (M), 1670 cm^{-1} (f) et 1700 cm^{-1} (f) : vibrations de déformation N-H.

1060 cm^{-1} (F) : valence C-O du groupement alcool primaire.

Spectre R.M.N. - Spectre N° XII page 115 .

$\delta = 0,86\text{ ppm}$ et $0,89\text{ ppm}$: 6 protons, sous forme de deux doublets, du groupement isopropyle (a) et (b), couplés avec le proton (c) ;

$J_{a,c} = 6,5\text{ cps.}$

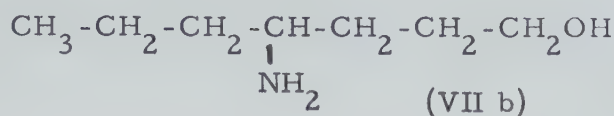
$\delta = 1,45\text{ ppm}$: 4 protons (multiplet) pour les protons (f) et (g).

$\delta = 2,45\text{ ppm}$: 1 proton (multiplet) du CH (d) porteur du groupement NH_2 .

$\delta = 2,88\text{ ppm}$: 3 protons (singulet) des groupements OH (i) et NH_2 (e).

$\delta = 3,41\text{ ppm}$: 2 protons (triplet) , portés par le carbone voisin de la fonction alcool primaire (h) ; $J_{g,h} = 5\text{ cps.}$

b) Amino-4 heptanol-1 $C_7H_{17}NO$ (VII, $R = CH_3$, $R' = R'' = H$).



Liquide incolore, légèrement visqueux ; $Eb_1 = 106 - 108^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4627$; Rdt = 62 %.

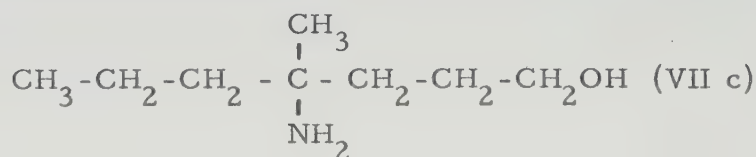
Analyse $C_7H_{17}NO$: Calc. % : N 10,68 ; Tr. % : 10,11

Spectre I.R. -

On relève les bandes suivantes :

- 3380 cm^{-1} (FF) et 3300 cm^{-1} (FF) : ν O-H et NH_2
- 1600 cm^{-1} (M) , 1660 cm^{-1} (f) et 1700 cm^{-1} (f) : δ N-H
- 1070 cm^{-1} (F) : δ C - O (alcool primaire).

c) Méthyl-4 amino-4 heptanol-1 $C_8H_{19}NO$ (VII, $R = R'' = CH_3$, $R' = H$)



Liquide visqueux, incolore ; $Eb_{1,5} = 110 - 112^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4688$;
Rdt = 68 %.

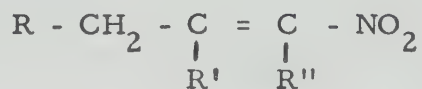
Analyse $C_8H_{19}NO$	: Calc. % :	C	66,15	H	13,19
	Tr.		66,12		13,02.

Spectre I.R. - Spectre N° 9 page 103 .

- 3320 cm^{-1} (FF) : ν OH et NH_2
 2980 cm^{-1} (FF), 2840 cm^{-1} (FF) : ν CH (CH_2 et CH_3)
 1600 cm^{-1} (M), 1680 cm^{-1} (f) : δ N-H.
 1050 cm^{-1} (F) : δ C-O (alcool primaire).

CONCLUSIONS GENERALES .

Dans le présent travail, nous avons préparé les α -nitrooléfines du type :



Le chauffage de ces α -nitrooléfines nous a montré qu'elles s'isomérisaient en β -nitrooléfines selon une réaction équilibrée. Nous avons précisé l'influence des solvants ainsi que celle des substituants de la chaîne sur le taux d'isomérisation. Une étude cinétique à différentes températures, a permis la détermination de l'ordre de la réaction ainsi que de la valeur approchée de son énergie d'activation.

La condensation des nitrooléfines sur l'acroléine conduit à des aldéhydes nitrés éthyléniques. L'étude cinétique de la réaction permet de préciser que celle-ci résulte d'une addition de type Michaël de la nitrooléfine non conjuguée. Ainsi, les nitrooléfines considérées comme accepteurs dans cette réaction, jouent le rôle de donneurs grâce à cette isomérisation.

Enfin, nous avons étudié les produits de réduction sélective de ces aldéhydes nitrés éthyléniques :

- d'une part, les alcools primaires nitrés insaturés,
- d'autre part, les γ -aminoalcools saturés.

Ces composés nous ont permis d'identifier les aldéhydes nitrés insaturés précédents à ceux obtenus par des synthèses voisines.

Cette étude permet d'envisager d'autres réactions thermiques de composés typiquement accepteurs (cétones, nitriles, esters α - β insaturés) susceptibles de s'isomériser et de jouer le rôle de donneurs dans la réaction de Michaël.

DONNEES TECHNIQUES .

CONSTANTES PHYSIQUES.

- Les températures d'ébullition et les points de fusion sont donnés non corrigés.
- Les indices de réfraction sont mesurés sur un réfractomètre O.P.L. à $\pm 0,0002$.

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE.

Les spectres I. R. ont été effectués en film :

- sur un appareil PERKIN-ELMER, modèle 21 (NaCl).
- sur un appareil PERKIN-ELMER, modèle 237 B.

SPECTROGRAPHIE ULTRAVIOLETTE.

Les spectres ultraviolets ont été réalisés sur un appareil BECKMAN, type DK 2, puis sur un appareil BECKMAN, type DB.

La précision sur la mesure de la longueur d'onde maximale d'absorption est de $\pm 1 \text{ m}\mu$.

La précision sur la mesure du coefficient d'extinction molaire est d'environ 5 %.

SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Les spectres ont été effectués , en solution dans le tétrachlorure de carbone, la référence interne étant le tétraméthylsilane. Les déplacements chimiques sont donnés en valeur de δ par rapport au T.M.S. Les constantes de couplage sont exprimées en cycles par secondes.

Ces spectres ont été effectués sur un appareil VARIAN, type A-60 A.

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR.

Les études analytiques ont été réalisées sur un appareil PERKIN-ELMER, type F₁₁, à détecteur à ionisation de flamme.

Les séparations chromatographiques ont été faites grâce à un appareil AEROGRAPH, type A 700.

Les études planimétriques d'isomérisation ont été faites sur un appareil F. et M. analytique, modèle 720.

SPECTRES INFRAROUGES.

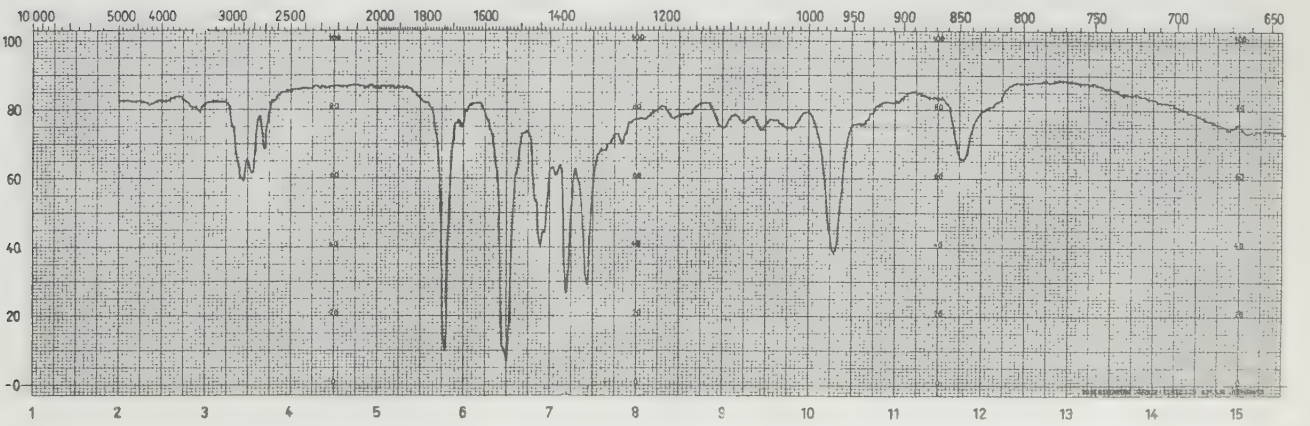
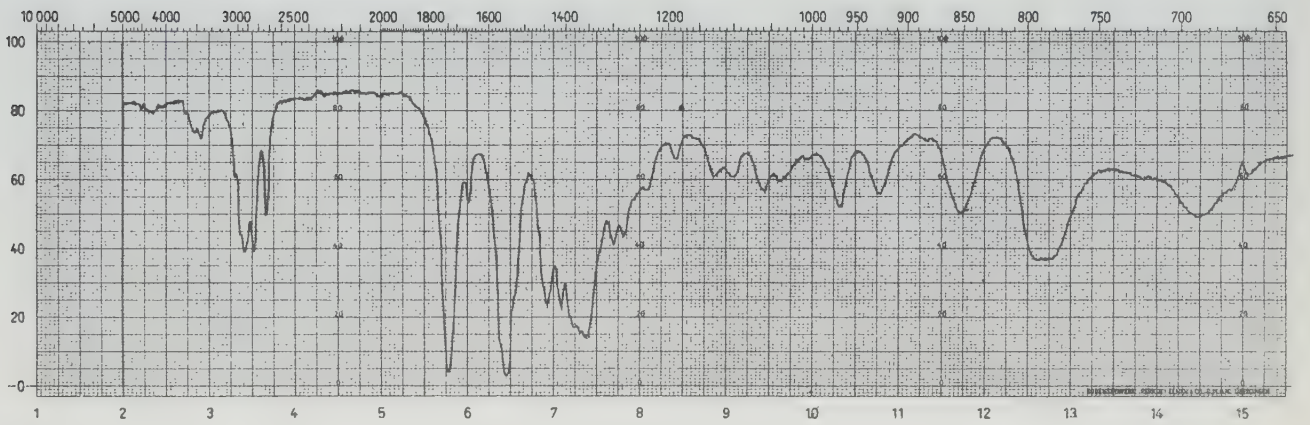
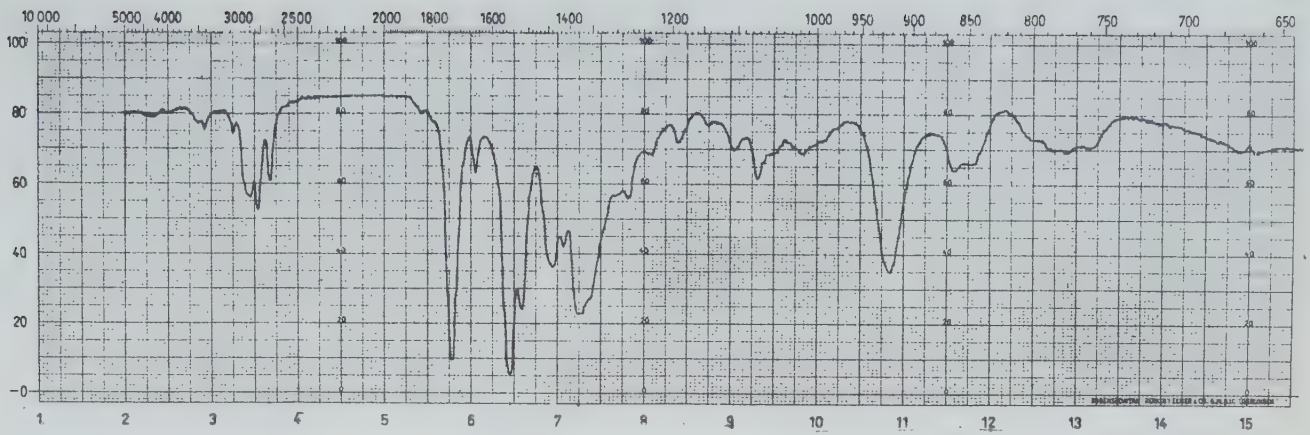
SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

SPECTRES I. R.

Spectre N° 1 - Méthyl-5 nitro-4 hexène-5 al et
Méthyl-5 nitro-4 hexène-4 al.

Spectre N° 2 - Nitro-4 heptène-2 al et
Nitro-4 heptène-3 al.

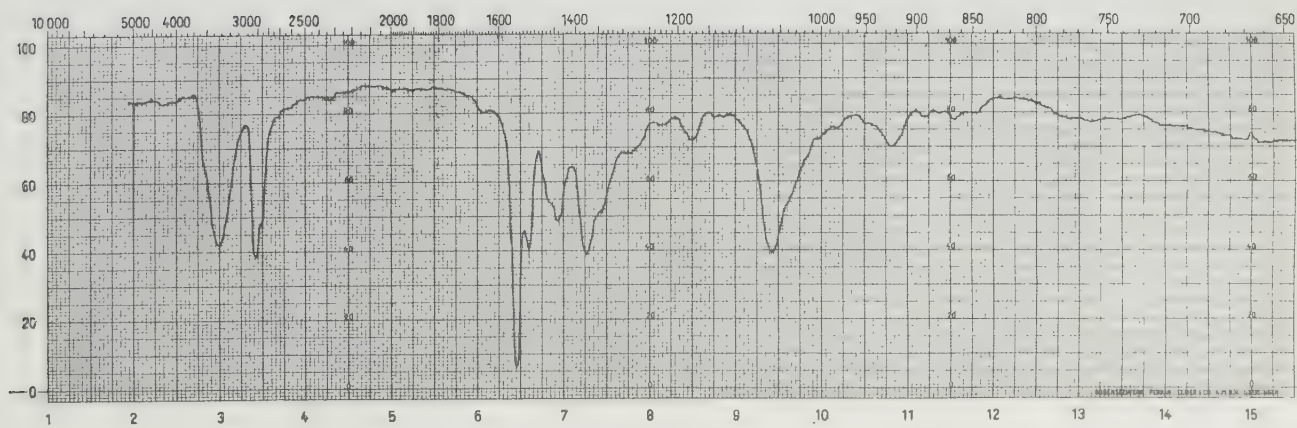
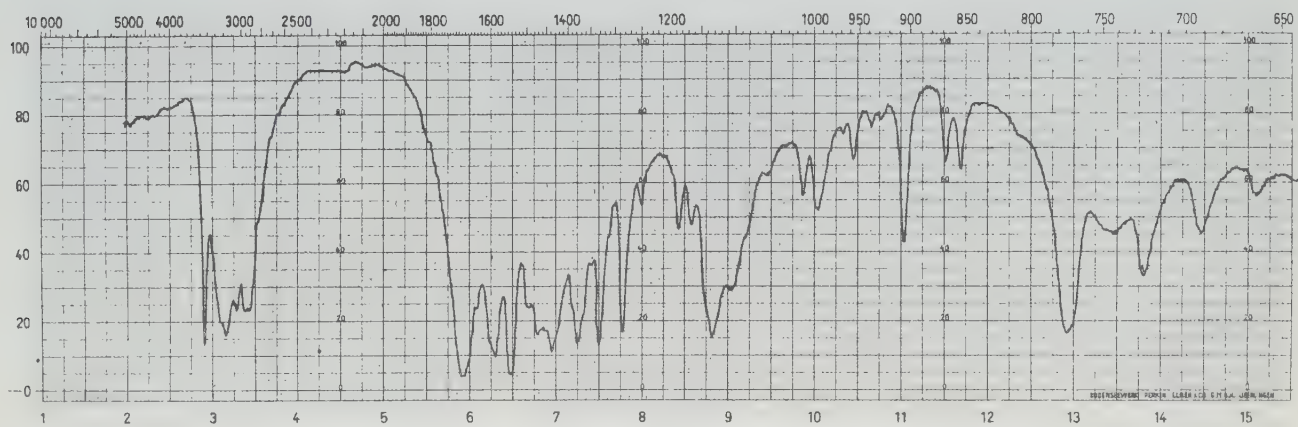
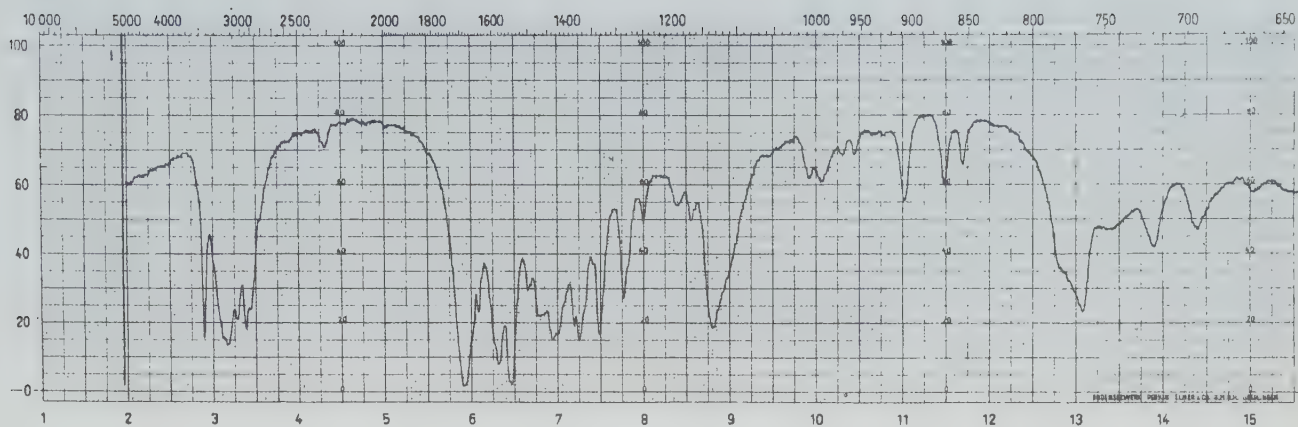
Spectre N° 3 - Méthyl-4 nitro-4 heptène-5 al.



Spectre N° 4 - Semicarbazone du Méthyl-5 nitro-4 hexanal
(Synthèse directe).

Spectre N° 5 - Semicarbazone du Méthyl-5 nitro-4 hexanal
(obtenue par hydrogénation).

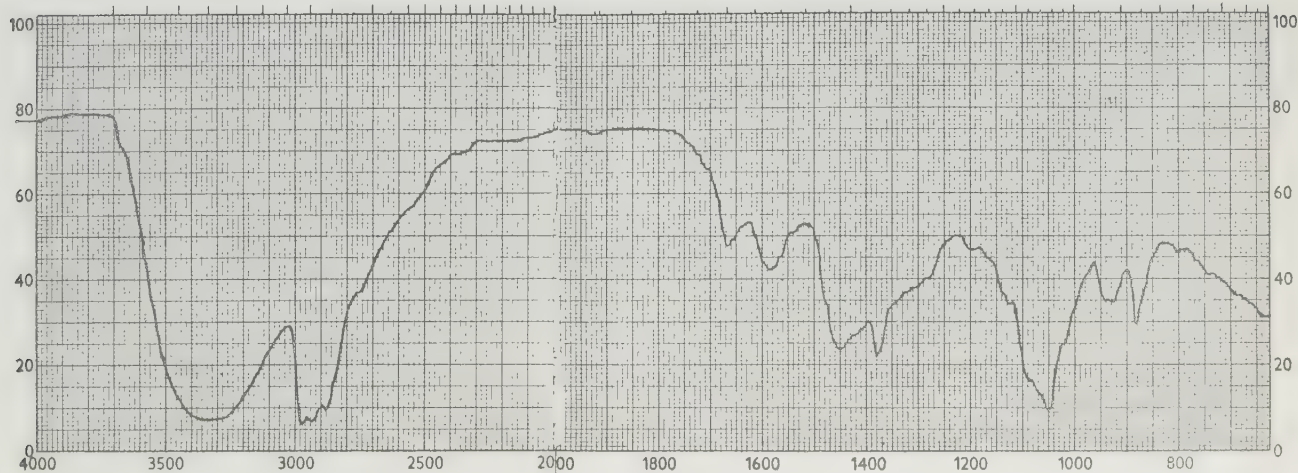
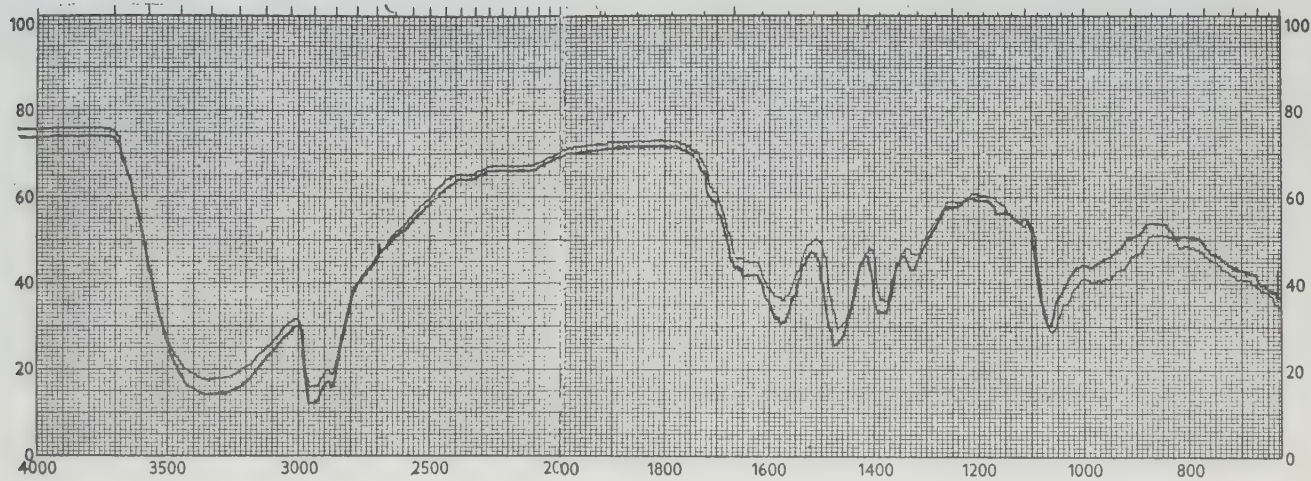
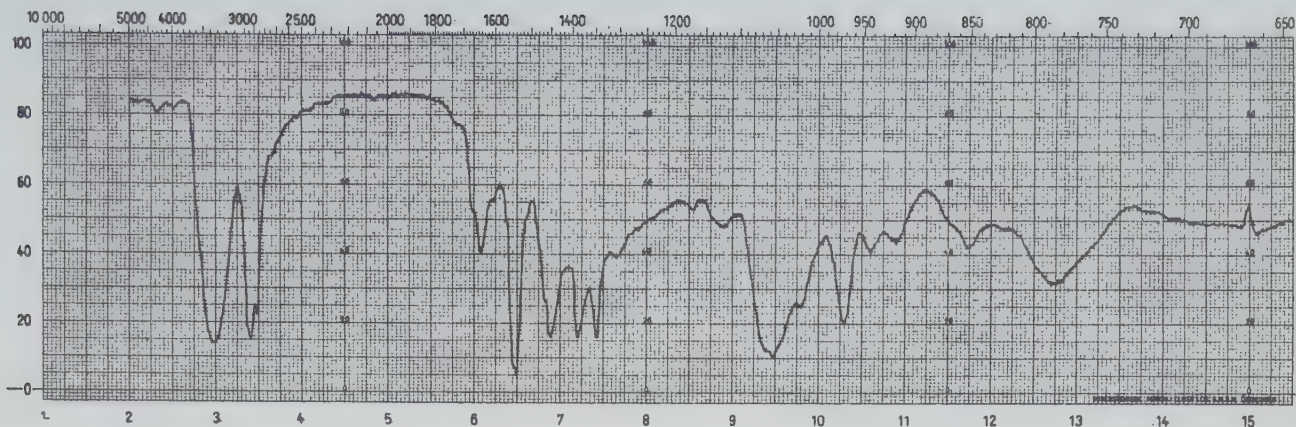
Spectre N° 6 - Méthyl-2 nitro-3 hexène-1 ol-6 et
Méthyl-2 nitro-3 hexanol-6.



Spectre N° 7 - Méthyl-4 nitro-4 heptène-2 ol-7.

Spectre N° 8 - Méthyl-5 amino-4 hexanol-1
(comparaison des produits obtenus par les deux méthodes).

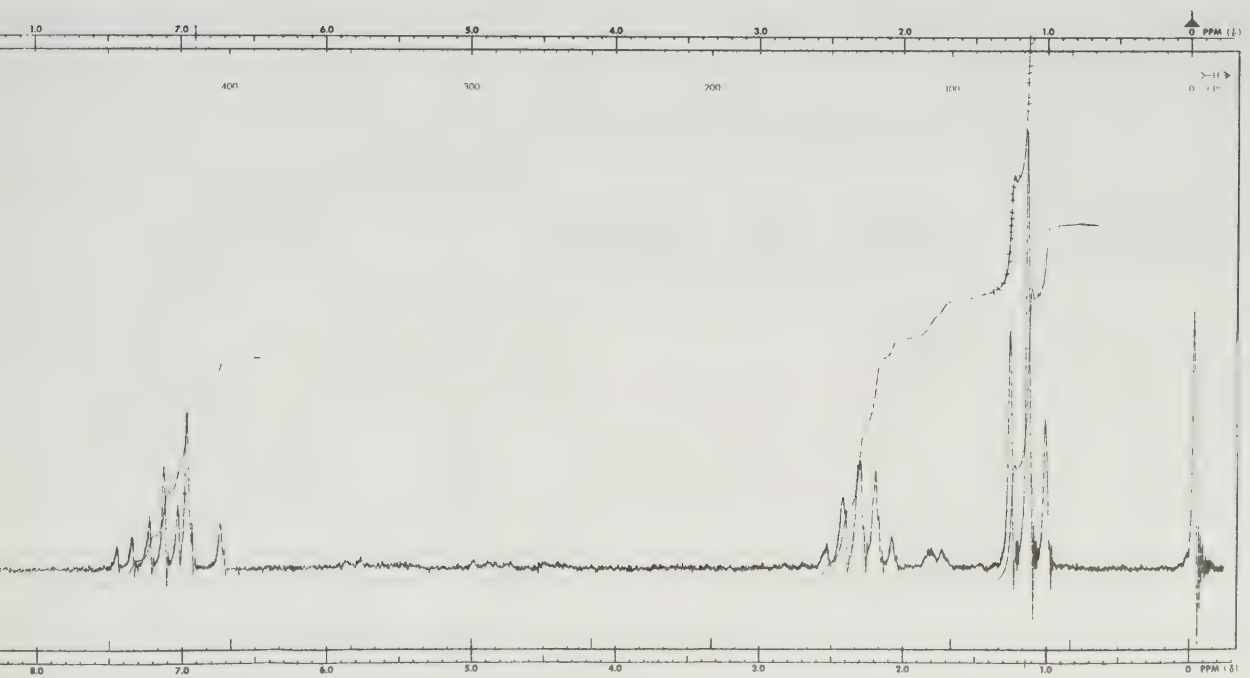
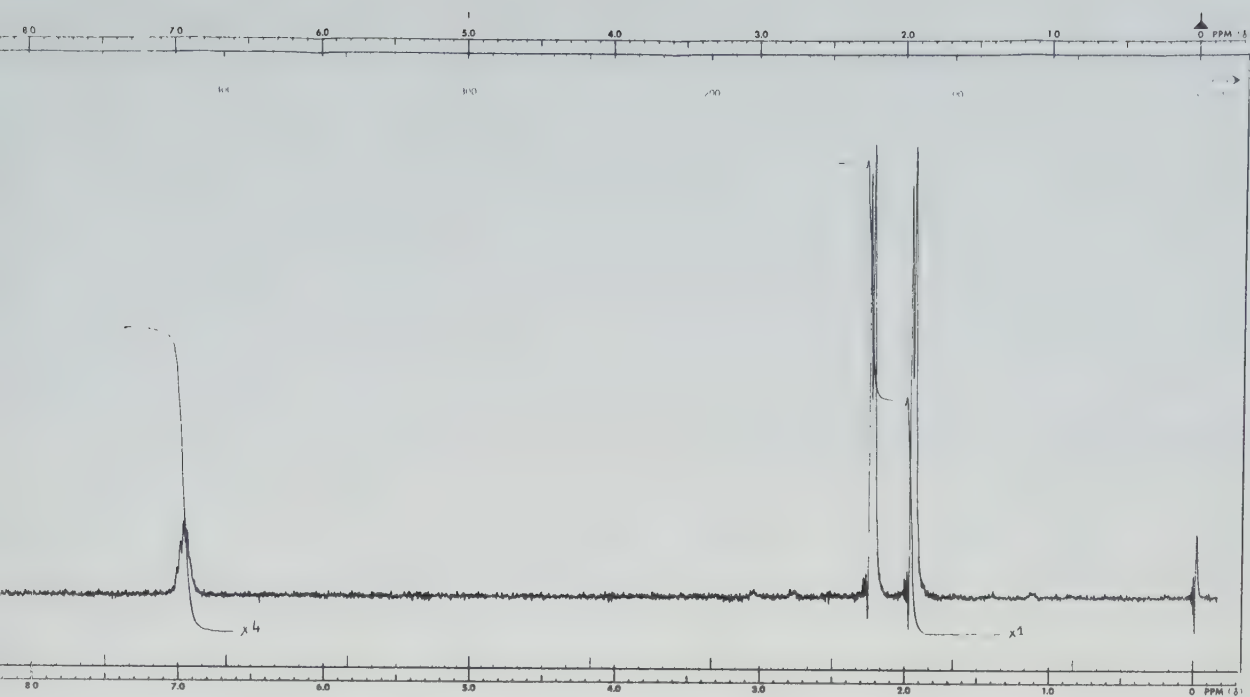
Spectre N° 9 - Méthyl-4 amino-4 heptanol-1.



SPECTRES de R. M. N.

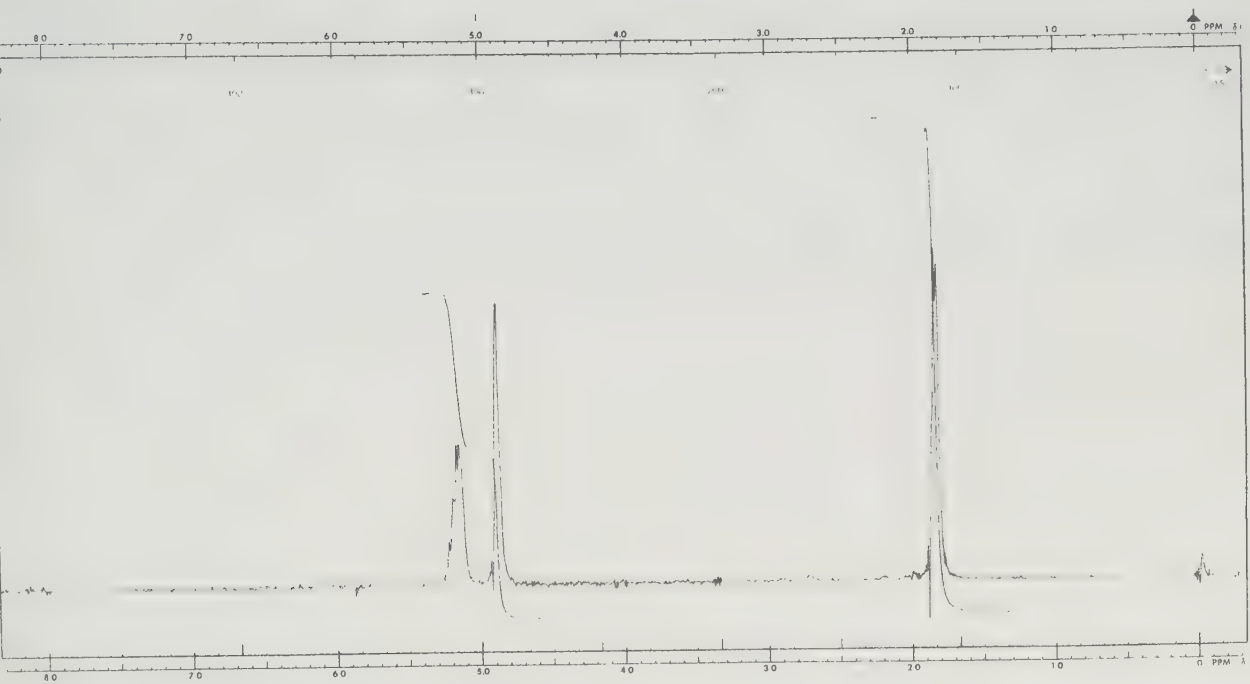
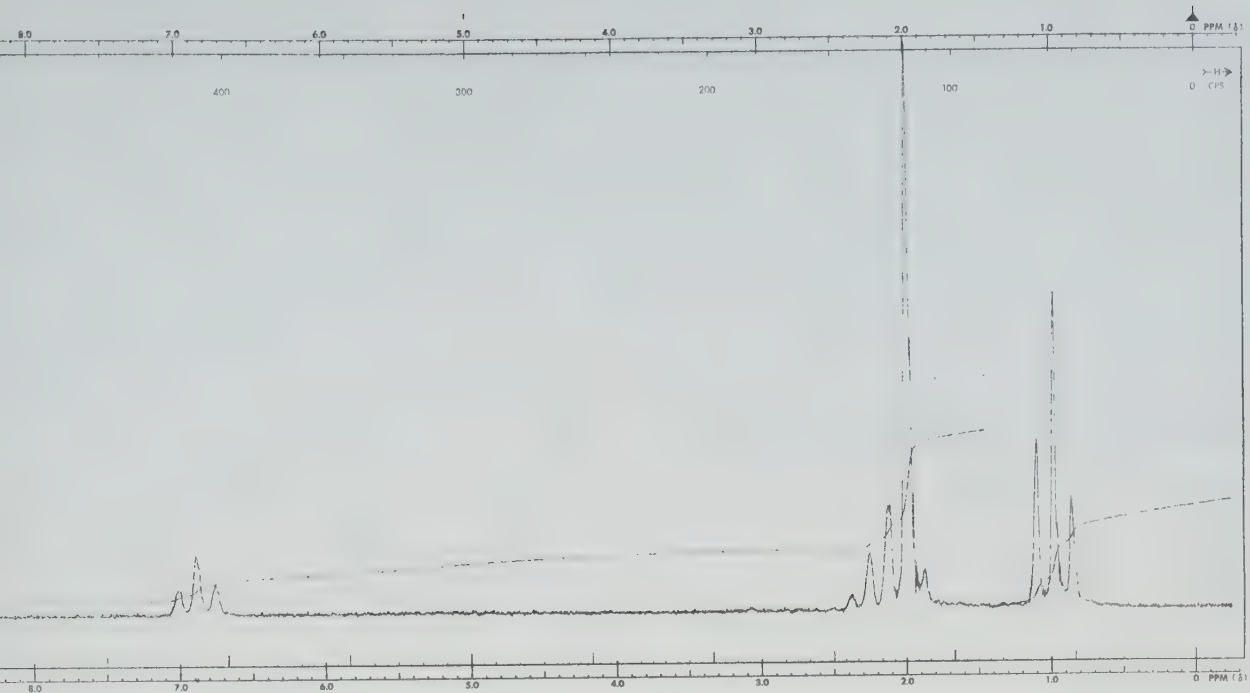
Spectre N° I - Méthyl-2 nitro-1 propène-1.

Spectre N° II - Nitro-1 butène-1 (trans)



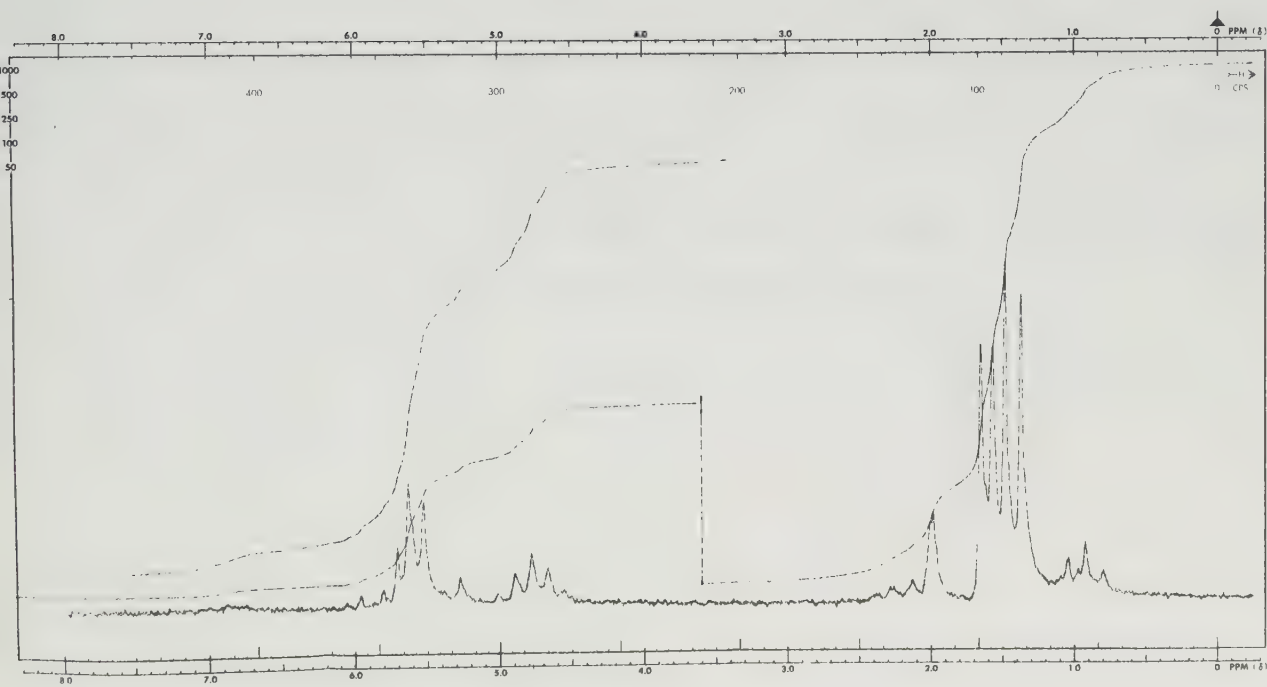
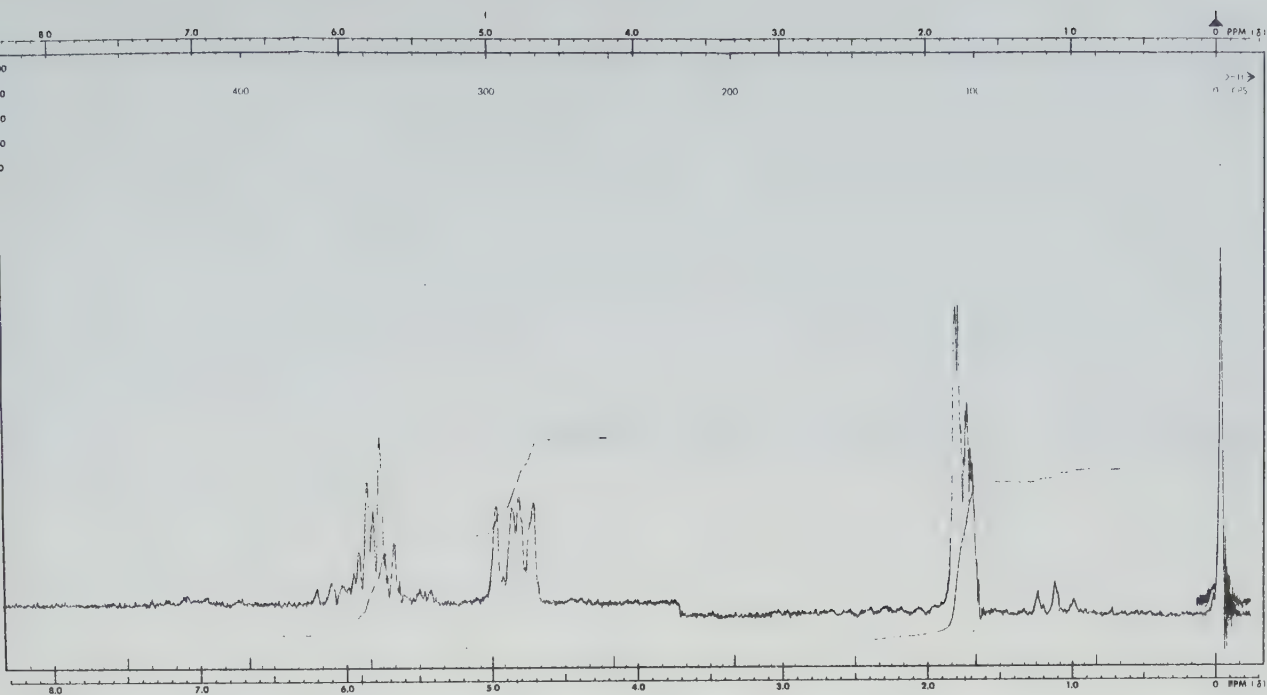
Spectre N° III - Nitro-2 pentène-2

Spectre N° IV - Méthyl-2 nitro-3 propène-1.



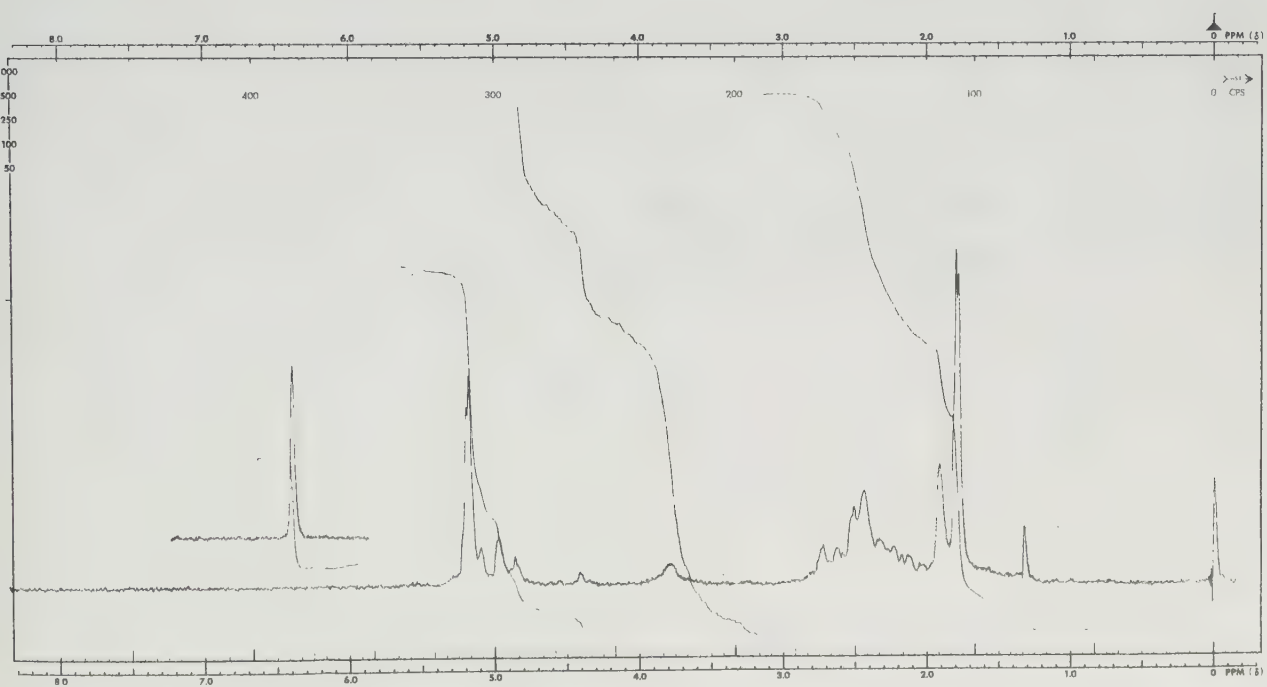
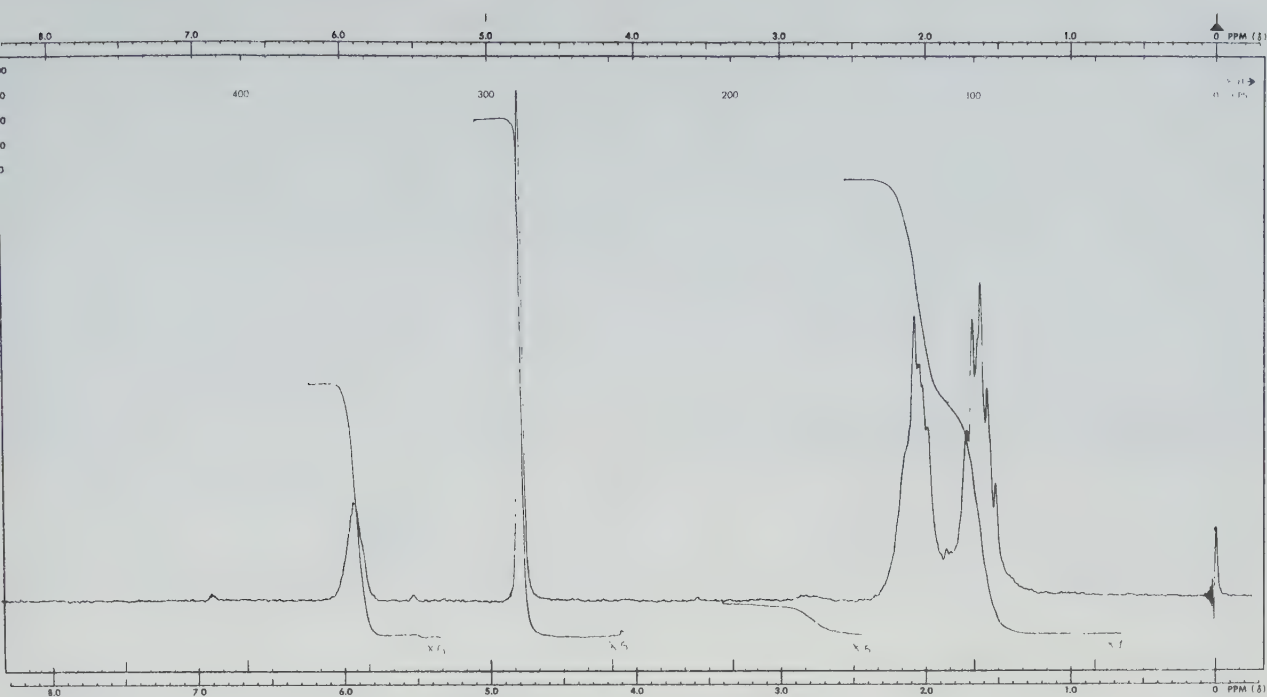
Spectre N° V - Nitro-1 butène-2.

Spectre N° VI - Nitro-4 pentène-2.



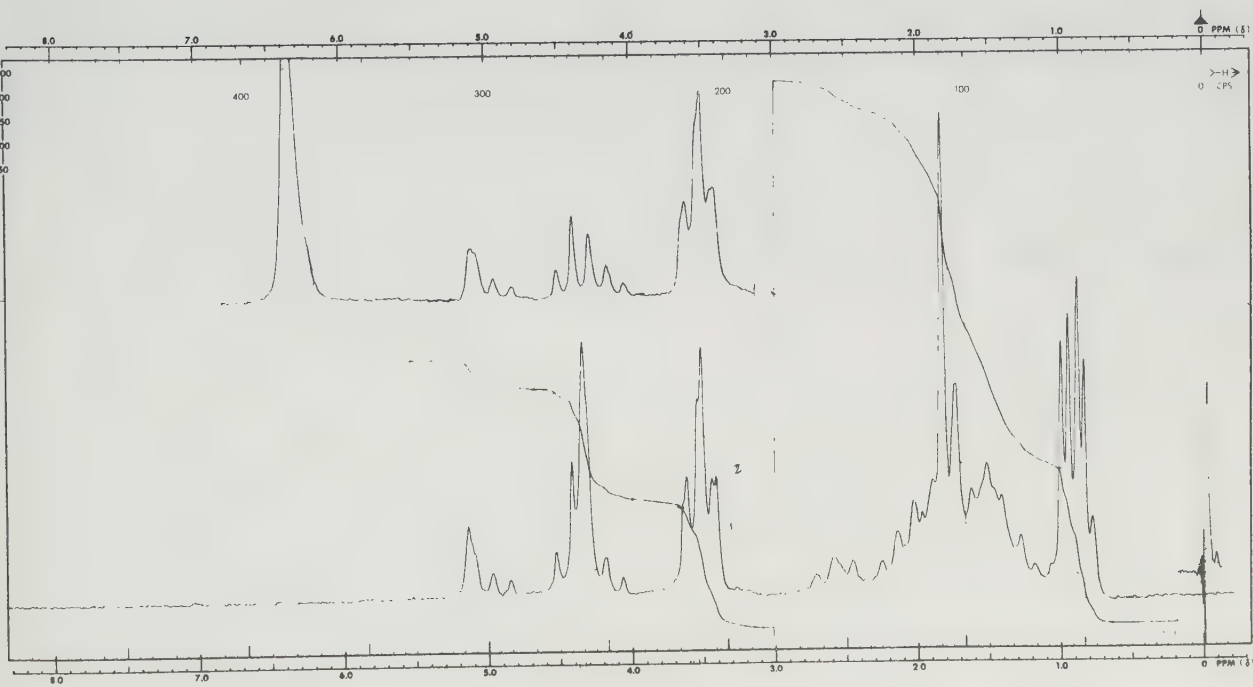
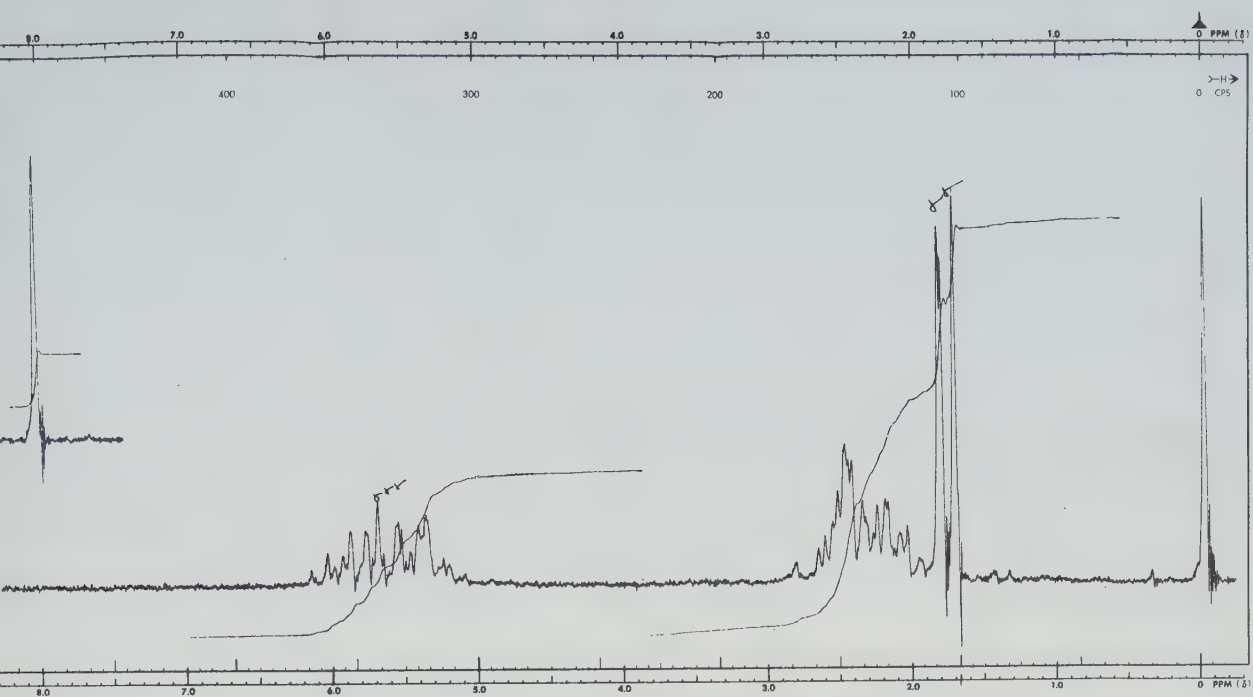
Spectre N° VII - Cyclohexenylnitrométhane

Spectre N° VIII - Méthyl-5 nitro-4 hexène-5 al et
Méthyl-5 nitro-4 hexène-4 al.



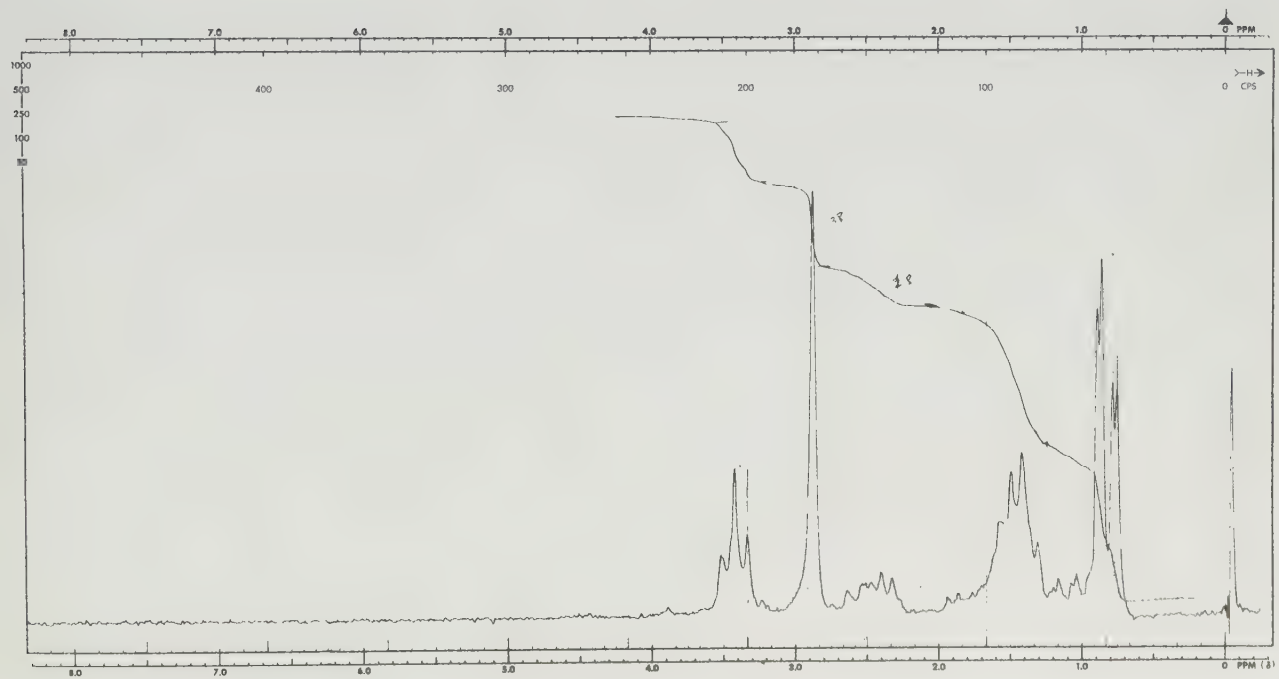
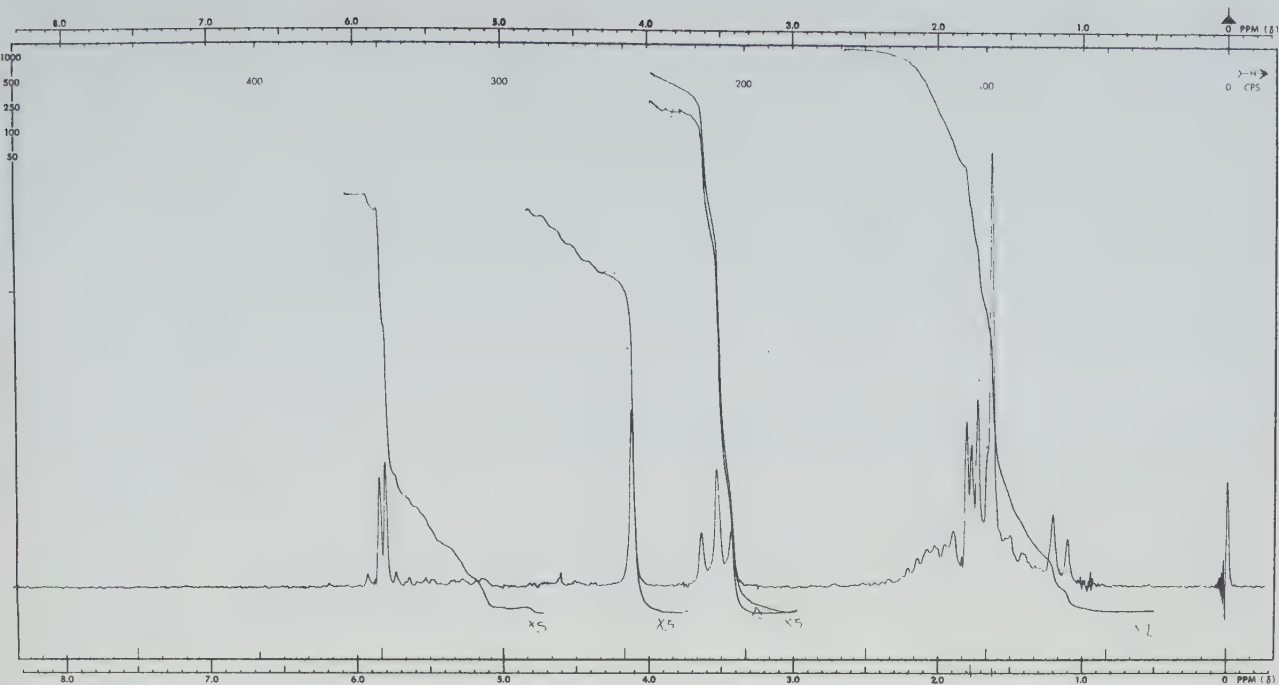
Spectre N° IX - Nitro-4 heptène-2 al.

Spectre N° X - Méthyl-2 nitro-3 hexène-1 ol-6 et
Méthyl-2 nitro-3 hexanol-6.



Spectre N° XI - Méthyl-4 nitro-4 heptène-2 ol-7.

Spectre N° XII - Méthyl-5 amino-4 hexanol-1.



INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- 1 - O. SCHALES et H. GRAFE,
J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 4486.
- 2 - L.BOUVEAULT et A. WAHL,
Bull.Soc.chim., 1903, 29, 643.
- 3 - D. WORRAL,
J.amer.chem.Soc., 1934, 56, 1556.
- 4 - T. YAMASHITA et K. NAMBA (Toyo Univ.Saitama. Japon)
Kagyo Kayaku Kyokaishi, 1963, 23, (6), 293 ;
Chem.Abstr., 1963, 59, 8577.
- 5 - L. RAIFORD et D. FOX,
J.org.Chem., 1944, 9, 170.
- 6 - F. BENINGTON et coll.,
J.amer.chem.Soc., 1954, 76, 5555.
- 7 - G.D. BUCKLEY et C.W. SCAIFE,
J.chem.Soc., 1947, p. 1471.
- 8 - H. WIELAND et E. SAKKELLARIOS,
Ber., 1919, 52, 898.
- 9 - H. CERF de MAUNY,
Bull.Soc.chim., 1940, 7, (5), 133.
- 10 - E. SCHMIDT, G. RUTZ et M. TRENEL,
Ber., 1928, 61, 472.
- 11 - A. LAMBERT et A. LOWE,
J.chem.Soc., 1947, p. 1517.
- 12 - A. LAMBERT et C. SCAIFE,
J.chem.Soc., 1947, p. 1474.

- 13 - A. BLOMQUIST, W. TAPP et J. JOHNSON,
J.amer.chem.Soc., 1945, 67, 1519.
- M. GOLD,
J.amer.chem.Soc., 1946, 68, 2544.
- 15 - a) E. SCHMIDT et G. RUTZ, Ber., 1928, 61, 2142.
b) L. HENRY, Bull.Soc.chim., 1895, 13, 999.
- 16 - B. VANDERBILT et H.B. HASS,
Ind.Engng.Chem., 1940, 32, 34.
- 17 - W.E. NOLAND,
Org.Synth., Vol. 41, p. 67.
- 18 - F.F. BLICKE, N.J. DOORENBOS et R.H. COX,
J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 2924.
- 19 - F. BROWER et H. BURKETT,
J.amer.chem.Soc., 1953, 75, 1082.
- 20 - H. SHECHTER et J. SHEPERD,
J.amer.chem.Soc., 1954, 76, 3617.
- 21 - H. HASS et E. RILEY,
Chem.Rev., 1943, 32, 373.
- 22 - H. HASS, A. SUSIE et R. HEIDER,
J.org.Chem., 1950, 15, 8.
- 23 - Z. ECKSTEIN, T. URBANSKI et H. WOJNOWSKA,
Bull.Acad.polon.sci. Classe III, 1957, 5, 219 ;
Chem.Abstr., 1957, 51, 16319.
- 24 - J.F. BROWN,
J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 6341.
- 25 - Y.U. BASKOV, T. URBANSKI, M. WITANOWSKI et L. STEFANIAK,
Tetrahedron, 1964, 20, 1519.
- 26 - L.M. JACKMAN "Applications of Nuclear Magnetic Resonance
Spectroscopy in Organic Chemistry", Pergamon Press, 1959.
- 27 - J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER et H.J. BERSTEIN,
"High Resolution Nuclear Magnetic Resonance" Mc Graw-Hill
Book Company Inc. - New-York, Toronto, London (1959).
- 28 - J.W. BAKER "Tautomerism" Ronthdge - London 1934, Chap.9.
- 29 - C.K. INGOLD "Structure and Mechanism in Organic Chemistry",
Cornell.Univ.Press.Ithaca - New-York, 1953, p. 562.

- 30 - H. ADKINS , Gilman's "Organic Chemistry", Vol. II - J. Wiley and Sons, Inc. New-York, 1943, pp. 1041-1043.
- 31 - E.R. ALEXANDER, "Ionic Organic Reactions", John Wiley and Sons, Inc. New-York.
- 32 - R. FITTIG, Ann., 1894, 283, 47.
- 33 - R. FITTIG, Ber., 1894, 27, 2676.
- 34 - R.P. LINSTEAD et E.G. NOBLE,, J.chem.Soc., 1934, p. 614.
- 35 - A.A. GOLDBERG et R.P. LINSTEAD, J.chem.Soc., 1928,p. 2343.
- 36 - P.B.D. de la MARE, E.D. HUGUES et C.K. INGOLD, J.chem.Soc., 1948, p. 22.
- 37 - E.N. ECCOTT et R.P. LINSTEAD, J.chem.Soc., 1930, p. 905.
- 38 - F.H. STROSS, J.M. MONGER et H. de V. FINCH, J.amer.chem.Soc., 1947, 69, 1627.
- 39 - A.E. ABBOTT, G.A.R. KON et R.D. SATCHELL, J.chem.Soc., 1928, p. 2523.
- 40 - I.A. PEARL, J.amer.chem.Soc., 1948, 70, 1747.
- 41 - T.F. WEST, J.Soc.Chem.Ind., 1940, 59, 275 ; Chem.Abstr., 1941, p. 2485.
- 42 - A.L. HENNE et A. TURK, J.amer.chem.Soc., 1942, 64, 826.
- 43 - H. PINES, J.A. VESELY et V.N. IPATIEFF, J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 347.
- 44 - L. BOUVEAULT et A. WAHL, C.R. Acad.Sci., 1900, 131, 687, 748.
- 45 - H.B. FRASER et G.A.R. KON, J.chem.Soc., 1934, p. 604.
- 46 - V.A. MIRONOV, E.V. SOBOLEV et A.N. ELISAROVA, Tetrahedron, 1963, 19, 1939.
- 47 - W.R. ROTH, Tetrahedron Letters, 1964, 17, 1009.
- 48 - S. Mc LEAN et P. HAYNES, Tetrahedron Letters, 1964, 34, 2385.
- 49 - H.C. BROWN , J.H. BREWSTER et H. SHECHTER, J.amer.chem.Soc., 1954, 76, 467.
- 50 - R.P. LINSTEAD, J.chem.Soc., 1930, p. 1603.

- 68 - C. ALLEN, A. BELL et J. GATES,
J.org.Chem., 1943, 8, 373.
- 69 - O. BLUM, Ber., 1929, 62, 381.
- 70 - J. ROBERTS, C. LEE et W. SAUNDERS,
J.amer.chem.Soc., 1954, 76, 4501.
- 71 - W. WILDMAN et D. SAUNDERS,
J.org.Chem., 1954, 19, 381.
- 72 - K. KLAGER, J.org.Chem., 1955, 20, 650.
- 73 - W. NOLAND, H. FREEMAN et M. BAKER,
J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 188.
- 74 - A. ETIENNE, A. SPIRE et E. TOROMANOFF,
Bull.Soc.chim., 1952, 24, 750.
- 75 - N. DRAKE et A. ROSS, J.org.chem., 1958, 23, 717.
- 76 - E. van TAMALEN et R. THIEDE,
J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 2615.
- 77 - D. NOYCE, J.amer.chem.Soc., 1951, 73, 20.
- 78 - W. NOLAND, R. COUNSELL et M. FISCHER,
J.org.Chem., 1956, 21, 911.
- 79 - W. WILDMAN et R. WILDMAN, J.org.Chem., 1952, 17, 581.
- 80 - W. WILDMAN, R. WILDMAN, W. NORTON et J. FINE,
J.amer.chem.Soc., 1953, 75, 1912.
- 81 - W. PARHAM, W. HUNTER et R. HANSON,
J.amer.chem.Soc., 1951, 73, 5068.
- 82 - C. ALLEN et J. ALLEN, J.amer.chem.Soc., 1942, 64, 1260.
- 83 - A. HUITRIC et W. KUMLER, J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 614.
- 84 - K. ALDER et E. RUDEN, Ber., 1941, 74, 920.
- 85 - H. SCHULZ et H. WAGNER, Angew. Chem., 1950, 62, 105.
- 86 - C.W. SMITH, D.G. NORTON et S.A. BALLARD,
J.amer.chem.Soc., 1951, 73, 5267.
J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 2018.
- 87 - R.I. LONGLEY et W.S. EMERSON,
J.amer.chem.Soc., 1950, 72, 3079.
- 88 - R. PAUL et S. TCHELITCHEFF,
Bull. Soc.chim., 1954, (1), 21, 672.

- 89 - S. Mc ELVAIN et G. R. Mc KAY Jr.,
J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 5601.
- 90 - H. BOGANZ et E. BRINCKMANN, Ber., 1956, 89, 1565.
- 91 - G. OPITZ et I. LOSCHMANN, Angew. Chem., 1960, 72, 523.
- 92 - H. STAUDINGER et E. SUTER, Ber., 1920, 53, 1092.
- 93 - F. CHICK et N. T. M. WILSMORE, J. chem. Soc., 1910, 97, 1984.
- 94 - H. STAUDINGER et A. RHEIMER, Helv. chim. Acta, 1924, 7, 8.
- 95 - H. STAUDINGER et N. KON, Ann. Chem., 1911, 384, 38.
- 96 - A. T. BLOMQUIST et J. A. VERDOL, J. amer. chem. Soc.,
1956, 78, 109.
- 97 - H. N. CRIPPS, J. R. WILLIAMS et W. H. SHARKEY,
J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 751.
- 98 - J. D. PARK, H. V. HOLLER et J. R. LACHER,
J. org. Chem., 1960, 25, 990.
- 99 - A. L. BARNEY et T. L. CAIRNES,
J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 3193.
- 100 - E. J. SMUTNY et J. D. ROBERTS,
J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 3420.
- 101 - D. COFFMANN, P. L. BARRICK, R. D. CRAMER, M. S. RAASCH,
J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 490.
- 102 - H. J. BERNSTEIN, W. C. QUIMBY,
J. amer. chem. Soc., 1943, 65, 1845.
- 103 - E. D. BERGMANN, D. GINSBURG et R. PAPPO,
Organic Reactions, 1960, 10, 179.
- 104 - A. E. GILLAM et E. S. STERN, "Introduction to Electronic absorption
Spectroscopy in Organic Chemistry" - London, Edwards Arnold Ltd-
1960.
- 105 - J. DOEUVRE, Bull. Soc. chim., 1929, 45, 140.
- 106 - Y. R. NAVES, Helv. chim. Acta, 1949, 32 (1), 1154.
- 107 - R. SHAW, Bull. Acad. Roy. Belge, 1897 (3), 34, 1019.
- 108 - D. T. WARNER et O. A. MOE,
J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 1064.
- 109 - H. FELKIN, C. R. Acad. Sci., 1950, 230, 304.

- 110 - P. REYNAUD et J. MATTI,
Bull.Soc.chim., 1951, 18, 612.
- 111 - S.W. CHAIKIN et W.G. BROWN,
J.amer.chem.Soc., 1949, 71, 122.
- 112 - R.F. NYSTROM, S.W. CHAIKIN et W.G. BROWN,
J.amer.chem.Soc., 1949, 71, 3245.
- 113 - R. PAUL et N. JOSEPH,
Bull.Soc.chim., 1952, 19, 550.
- 114 - R. PAUL et N. JOSEPH,
Bull.Soc.chim., 1953, 20, 758.
- 115 - H.C. BROWN, E.J. MEAD et B.C. SUBBA-RAO,
J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 6209.
- 116 - E. WIBERG, H. NOTH et R. USON LACAL,
Z. Naturforsch, 1956, 116, 490 ;
Chem.Abstr., 1957, 51, 121.
- 117 - H. SHECHTER, D.E. LEY et E.B. ROBERSON,
J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 4984.
- 118 - F. HOCHSTEIN et W. BROWN,
J.amer.chem.Soc., 1948, 70, 3484.
- 119 - K. ROSENMUND, Ber., 1909, 42, 4778 ;
Ber., 1913, 46, 1034.
- 120 - L. BOUVEAULT et A. WAHL,
C.R.Acad.Sci., 1902, 134, 1226 ;
" " " 1902, 134, 1145.
Bull.Soc.chim., 1903, 29 (3), 513.
- 121 - E. SPATH, Monatsh.Chem., 1919, 40, 129.
- 122 - E. SPATH, A. OREHOFF et F. KUFFNER,
Ber., 1934, 67, 1214.
- 123 - D. NIGHTINGALE et J. JANES,
J.amer.chem.Soc., 1944, 66, 352.
- 124 - L. HAITINGER, Lieb.Ann., 1878, 193, 368.
- 125 - H. HASS et E. RILEY, Chem.Rev., 1943, 32, 412.
- 126 - F. HOOVER et H. HASS, J.org.Chem., 1947, 12, 501.

- 127 - H. HASS, A. SUSIE et R. HEIDER,
J.org.Chem., 1950, 15, 8.
- 128 - D. COOK, O. PIERCE et E. Mc BEE,
J.amer.chem.Soc., 1954, 76, 83.
- 129 - R. NYSTROM et W. BROWN,
J.amer.chem.Soc., 1948, 70, 3738.
- 130 - R. GILSDORF et F. NORD,
J.amer.chem.Soc., 1950, 72, 4327.
- 131 - R. GILSDORF et F. NORD,
J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 1837.
- 132 - H. SHECHTER, D. LEY et E. ROBERSON,
J.amer.chem.Soc., 1956, 78, 4984.
- 133 - E. KOHLER et N. DRAKE,
J.amer.chem.Soc., 1923, 45, 1281.
- 134 - A. SKITA et F. KEIL,
Ber., 1932, 65, 424.
- 135 - A. SONN et A. SCHELLENBERG,
Ber., 1917, 50, 1513.
- 136 - H. CERF de MAUNY,
Bull.Soc.chim., 1940, 7, 133.
- 137 - J. SOWDEN et H. FISCHER,
J.amer.chem.Soc., 1947, 69, 1048.
-

TABLE DES MATIERES.

	Page
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE</u> -	
Préparation et isomérisation thermique des nitrooléfines conjuguées.	
<u>CHAPITRE I</u> -	
Préparation des nitrooléfines conjuguées du type : $(R, R')C = C (R'')-NO_2$	
Partie théorique :	5
I - Généralités - Bibliographie	5
II - α -Nitrooléfines préparées.	7
Partie expérimentale :	8
I - Préparation des β -nitroalcools	8
II - Acétylation des nitroalcools et obtention des nitrooléfines	11
III - Etude spectrale des nitrooléfines conjuguées.	14
<u>CHAPITRE II</u> -	
Isomérisation thermique des nitrooléfines conjuguées	
Bibliographie.	19
Partie théorique :	21
I - Résultats obtenus	21
II - Mécanisme d'isomérisation	23
1 - Influence des substituants	25
2 - Influence des solvants	28

	Page
Partie expérimentale :	32
I - Conditions opératoires générales	32
II - Résultats obtenus	33
III - Etude spectrale des nitrooléfines non conjuguées.	35
IV - Etude cinétique de l'isomérisation du méthyl-2 nitro-1 propène-1.	39

DEUXIEME PARTIE -

Condensation thermique des nitrooléfines avec l'acroléine.

Introduction	47
Partie théorique :	48
I - Bibliographie	48
II - Résultats obtenus	49
III - Détermination de la structure des produits obtenus	51
IV - Mécanisme de l'addition.	53
Partie expérimentale :	65
I - Addition nitrooléfines - acroléine.	65
II - Identification chimique des composés (III) et (IV)	72
III - Etude cinétique.	74

TROISIEME PARTIE -

Réduction sélective des nitroaldéhydes éthyléniques.

Introduction	78
--------------	----

CHAPITRE I -

Obtention d'alcools primaires nitrés éthyléniques :



Partie théorique :	79
I - Bibliographie	79
II - Mécanisme	80
III - Résultats obtenus	81

	Page
Partie expérimentale :	82
I - Mode opératoire général	82
II - Produits obtenus	83
<u>CHAPITRE II -</u>	
Obtention des γ -aminoalcools	
$R-CH_2-CH(R')-C(R'')(NH_2)-CH_2-CH_2-CH_2OH$	
Partie théorique	87
Partie expérimentale :	89
I - Mode opératoire général.	89
II - Produits obtenus	90
CONCLUSIONS GENERALES	93
DONNEES TECHNIQUES	95
SPECTRES I. R. et RMN.	97
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	117

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

"ODEUR ET STRUCTURE DES PRODUITS NATURELS"

Vu :

Les Membres du Jury :

J. COLONGE

J. CHOPIN

G. DESCOTES

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Jean BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 25 Mars 1966

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

